JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

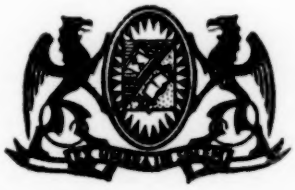
NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

BAND 113



1 9 2 6

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Gen (Chem Lib)
Harr.

Inhalt

zu Band 113

(Neue Folge)

Erstes Heft

(Mai 1926)

Seite

Mitteilung aus dem Institut für org.-chemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz.

Otto Dischendorfer: Die Bestimmung der Summenformel hochmolekularer Naturstoffe 1

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.

Hans Meerwein: Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure. (Nach Versuchen von Alfred Ogait, Waldemar Prang und Arthur Serini) 9

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

180. Ernst Müller und Karl Weisbrod: Über 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid 30

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Robert Knoll: Über die Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden 40

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß: Vorlesungsversuch: Herstellung von Grignards Reagens im Reagenzglas bei Gegenwart von Wasser 46

A. Schaarschmidt und H. Lewyeff: Über Schwefelungs- und Oxydationsprodukte von Methylanthrachinonen 48

M.F.M.

Zweites und drittes Heft

(Juni 1926)

Seite

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

A. Kötz und Paul Merkel: Zur Kenntnis hydroaromatischer Alkamine 49

Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau.

Heinrich Biltz und Günther Schiemann: Über den Mechanismus der Oxydation von Harnsäure . . . 77

Heinrich Biltz und Günther Schiemann: Die Umsetzung von Mesoxalsäure mit Harnstoff 101

Viertes bis sechstes Heft

(Juni 1926)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

181. Max Trautz und Edwin Ufer: Fragen der organischen Chemie. II. Beiträge zur Kenntnis des monomeren Formaldehyds 105

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

Wilhelm Steinkopf und Theodor Höpner: Über die phenolischen Bestandteile eines Generatorteers aus böhmischer Braunkohle 137

Wilhelm Steinkopf, Johannes Roch und Karl Schultz: Über Verbindungen von Jodoform mit quartären Salzen 159

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.

Heinrich Walbaum: Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas 166

Georg Weissenberger, Richard Henke und Fanny Kawenoki: Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXII. Systeme mit Nitrobenzol und den Oxynitrobenzolen 171

Georg Weissenberger und Fritz Schuster: Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXIII. Betrachtungen über den Dampfdruck 180

Siebentes Heft

(Juli 1926)

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.

A. Hantzsch: Über Konjunktions- und Komplexformeln 185

Ernst Fischer: Über Solvatochromie 192

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 3. Mitteilung: Das „Auftau-Schmelzdiagramm" von Systemen mit Mischkrystallen 199

Mitteilung aus dem medizin-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

M. Henze: Eine neue Umsetzung zwischen Chloressigsäure, Cyankalium und Benzaldehyd 212

Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Gustav Heller und Hellmuth Lauth: Über die Einwirkung von Isatinnatrium auf Chlorkohlensäureester 225

Achtes bis zwölftes Heft

(August 1926)

Mitteilung aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau.

Heinrich Biltz und Karl Slotta: Über die Herstellung von Hydantoinen 233

Mitteilungen aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

J. Tröger und R. Schaefer: Über Halogen- und Nitroderivate von Benzol- und Toluolazonaphthylamin, ihre festen Diazoniumsalze und Versuche der Überführung der letzteren in die entsprechenden Hydrazinsulfosäuren 268

J. Tröger und St. Gerö: Beiträge zur Kenntnis des 2-Amino-3-methoxybenzaldehyds 293

Mitteilungen aus dem Chemischen Institute der Universität zu Breslau.

Heinrich Biltz und Fritz Lachmann: Zur Kenntnis der Alloxansäure 309

Seite

Heinrich Biltz und Fritz Lachmann: Salze der Alloxansäure; ein Beitrag zur systematischen Untersuchung von Hydraten 333

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

Heinrich Rheinboldt und Mariette Kircheisen: Eine Methode zur Untersuchung binärer Systeme. 4. Mitteilung: Das „Auftau-Schmelzdiagramm" als als Mikromethode. 348

W. Treff, F. Ritter und H. Wittrisch: Über deutsche ätherische Blütenextraktöle 355

Berichtigung 360

1926 No. 1

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 113

ERSTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Institut für org.-chemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz.

Otto Dischendorfer: Die Bestimmung der Summenformel hochmolekularer Naturstoffe 1

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.

Hans Meerwein: Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure. (Nach Versuchen von Alfred Ogait, Waldemar Prang und Arthur Serini) 9

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

180. Ernst Müller und Karl Weisbrod: Über 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid 30

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Robert Knoll: Über die Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden . 40

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität.

Hans Schmalfuß: Vorlesungsversuch: Herstellung von Grignards Reagens im Reagenzglas bei Gegenwart von Wasser 46

A. Schaarschmidt und H. Lewyeff: Über Schwefelungs- und Oxydationsprodukte von Methylanthrachinonen 48

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilung aus dem Institut für org.-chemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz

Die Bestimmung der Summenformel hochmolekularer Naturstoffe

Von

Otto Dischendorfer

(Eingegangen am 5. März 1926)

Bei hochmolekularen Stoffen, wie sie die Natur oft bietet, gelingt die Feststellung der Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen im Molekül meist nur annähernd. Sehr oft sind die Untersucher genötigt, mehrere Formeln zur Auswahl zu stellen, und auch wo dies nicht geschehen ist, führt häufig eine kritische Überprüfung der verwendeten Methoden zur Überzeugung, daß die vorgeschlagene Formel bloß einen Näherungswert darstellen kann.

Zur Erkennung der Zusammensetzung eines organischen Moleküls dient in erster Linie die Elementaranalyse, die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff usw., deren praktisch erreichbare Genauigkeit im allgemeinen mit 0,3% angenommen werden kann. Als unerläßliche Ergänzung hierzu ist die Molekulargewichtsbestimmung zu betrachten, die aber bei den ziemlich weiten Fehlergrenzen von zehn und mehr Prozenten nur für die Bestimmung der Größenordnung eines Moleküls in Frage kommt. Wo es angängig ist, werden auch vielfach Äquivalentgewichtsbestimmungen auf titrimetrischem Wege gemacht, deren Genauigkeit je nach den Umständen (Ablesungsfehler, Schärfe des Umschlagpunktes usw.) schwankt, aber bei tadelloser Ausführung an die der Elementaranalyse heranreichen dürfte.

Das sind die gegebenen Methoden, deren Genauigkeit nicht ohne weiteres für unsere Zwecke, die Bestimmung hochmole-

kularer Körper, erhöht werden kann. Zu welchen Erfolgen aber dennoch deren sinngemäße Anwendung zu führen vermag, soll im folgenden untersucht werden.

Die Unsicherheit der Analyse solcher Stoffe besteht darin, daß auf die gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte häufig zwei oder mehrere Formeln passen, deren theoretische Werte um einen Betrag differieren, welcher innerhalb der analytischen Fehlergrenze liegt. Da fast immer gleichzeitig mit der Anzahl der Kohlenstoffatome auch die der Wasserstoffatome unsicher ist, andererseits aber die Formel aus dem Verhältnis der Atomzahlen berechnet wird, so wird sehr oft das Vorhandensein oder Fehlen einer Methylengruppe CH_2 als Möglichkeit offen gelassen.

Am ungünstigsten in dieser Hinsicht verhalten sich die Verbindungen vom Typus $(CH_2)_n$. Hier vermag die Elementaranalyse überhaupt keinen Anhaltspunkt für die Anzahl der Methylengruppen im Molekül zu geben, denn auch $(CH_2)_{n+1}$ verlangt dieselben Prozentzahlen. Der theoretische Unterschied für einen Zuwachs der Formel um eine Methylengruppe ist hier also gleich Null.

Anders wird die Sache aber offenbar, wenn wir in diese Verbindung andere Atome oder Radikale, z. B. Chlor, Benzoyl, NO_2, Sauerstoff usw., durch Addition oder Substitution einführen. Die theoretischen Analysenwerte von $(CH_2)_nCl_2$ und $(CH_2)_{n+1}Cl_2$ werden gewisse Unterschiede (D) voneinander aufweisen. Aufgabe des Chemikers ist es nun, solche Verbindungen herzustellen, bei denen diese für eine Methylengruppe berechneten Differenzen D, z. B. hier die der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorwerte möglichst groß werden, um so die Sicherheit der Entscheidung möglichst zu erhöhen. Wenn wir von der Einführung der im allgemeinen weniger wirksamen kohlenstoffhaltigen Gruppen, z. B. $CO.C_6H_5$, vorläufig absehen wollen, so wird es hierbei praktisch gleichgültig sein, ob wir das Molekül z. B. mit drei Chloratomen (= 106,4 Einheiten) oder mit einem Silberatom (= 107,9 Einheiten) belasten.

In der Tabelle I und der zugehörigen graphischen Darstellung Fig. 1 konnte ich daher ohne Rücksicht auf die Art der eingeführten, nicht kohlenstoffhaltigen Gruppen die Be-

lastung B nach dem dezimalen System für je 100 Einheiten angeben. Die aus einem Unterschiede von einer CH_2-Gruppe sich ergebenden Differenzen[1]) (D) für Kohlenstoff, Wasserstoff und die belastende Gruppe X sind in Zehntel Prozent auf der Ordinatenachse abzulesen. Die Berechnung gilt für $(CH_2)_{30}$. Tabelle II und Fig. 2 geben die Verhältnisse für das noch größere Molekül $(CH_2)_{50}$ wieder.

Tabelle I. $(CH_2)_{30}$.

B	C	H	X
100	0,43	0,07	0,50
200	0,61	0,10	0,71
300	0,68	0,12	0,80
400	0,70	0,12	0,82
500	0,70	0,12	0,82
600	0,68	0,11	0,79
1000	0,59	0,10	0,69
1500	0,48	0,08	0,56
2000	0,41	0,07	0,48

Tabelle II. $(CH_2)_{50}$.

100	0,19	0,03	0,22
200	0,29	0,05	0,34
300	0,36	0,06	0,42
400	0,40	0,06	0,46
500	0,41	0,07	0,48
600	0,42	0,08	0,50
1000	0,41	0,07	0,48
1500	0,37	0,06	0,43
2000	0,32	0,06	0,38

Die Werte für D steigen, wie ersichtlich, bei Belastung des Moleküls bis zu einem Maximum, um dann langsam wieder abzusinken. Wichtiger aber ist zu wissen, bei welcher Belastung die Differenz D für eine Methylengruppe gleich 0,3 % wird, das heißt, wann D außerhalb der analytischen Fehlergrenze zu liegen kommt. Aus den graphischen Darstellungen folgt, daß dies für $(CH_2)_{30}$ bei ungefähr $B = 80$ und für $(CH_2)_{50}$

[1]) Ihre Errechnung ist mittels der Prozenttabellen in Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (I. Auflage, 1900) sehr leicht.

bei ungefähr $B = 200$ eintritt. Dies sind also die erforderlichen Mindestbelastungen. Die Kurve der Belastungsgruppe X ähnelt dabei sehr der des Kohlenstoffs. Nichts zu entscheiden vermag aber selbst die maximale Belastung bei dem Werte für Wasserstoff. Hier ist unter allen Umständen mit einer dauernden Unsicherheit von zwei bis vier Atomen zu rechnen. Eine Abhilfe wäre durch Herabsetzung der Fehlergrenze unter 0,3% denkbar, vielleicht auch durch komplizierte Schlüsse etwa im Verlaufe einer Abbauarbeit oder aber durch synthetische Versuche.

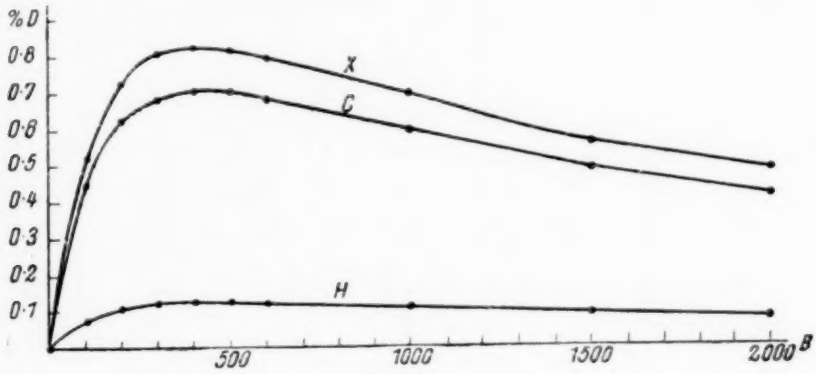


Fig. 1.

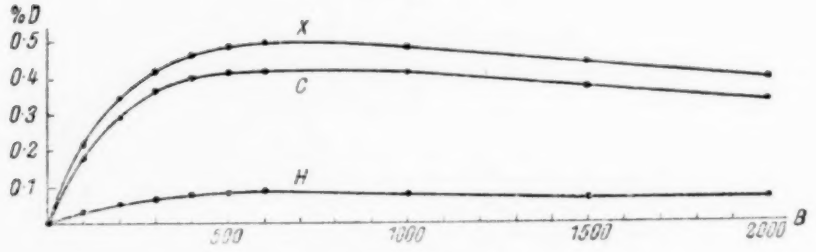


Fig. 2.

In den meisten Fällen der Praxis wird nun nicht eine Substanz vom Typus $(CH_2)_n$ zu untersuchen sein, sondern es wird außerdem eine gewisse Anzahl von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen usw. vorhanden sein, die von vornherein das Molekül belasten und dadurch eine gewisse Differenz in den theoretischen Analysenwerten der beiden Homologen verursachen. In solchen Fällen ist natürlich die notwendige künstliche Belastung wesentlich kleiner; es kann schließlich so weit kommen, daß eine künstliche Molekülbelastung überhaupt zu keiner Er-

höhung, ja zur Verwischung der vorhandenen prozentualen Unterschiede führt, wie folgender Fall lehrt.

Wir vergleichen in Tabelle III und der zugehörigen Fig. 3 eine Verbindung vom Kohlehydrattypus, etwa aus fünf Hexosemolekülen aufgebaut, z. B. $5C_6H_{12}O_6 - 4H_2O$, $C_{30}H_{52}O_{26}$ und die um eine CH_2-Gruppe reichere Verbindung $C_{31}H_{54}O_{26}$.

Tabelle III. $C_{30}H_{52}O_{26}$.

B	*C*	*H*	*O*	*X*
0	0,70	0,13	0,83	—
100	0,70	0,13	0,67	0,16
200	0,69	0,12	0,55	0,26
300	0,66	0,12	0,45	0,33
400	0,63	0,11	0,38	0,36
500	0,61	0,11	0,32	0,40
600	0,58	0,10	0,28	0,40
1000	0,50	0,08	0,17	0,41
1500	0,42	0,07	0,11	0,38
2000	0,36	0,06	0,07	0,45

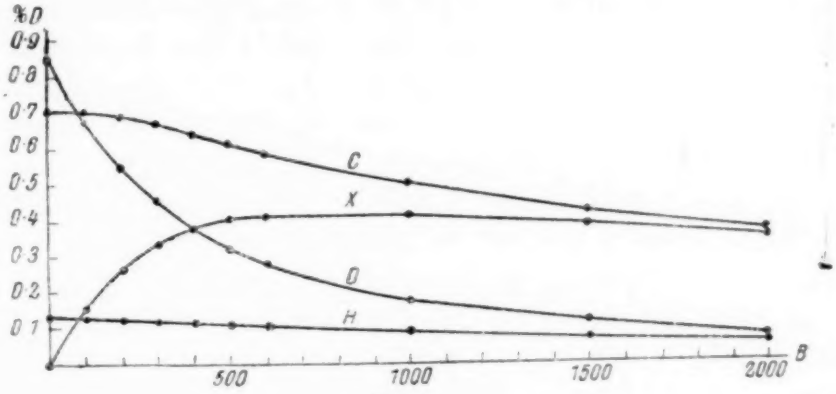


Fig. 3.

Hier liegt *D* für Kohlenstoff mit 0,70 % und Sauerstoff mit 0,83 % von vornherein weit außerhalb der Fehlergrenze der Analyse. Eine Beschwerung des Moleküls bewirkt bei diesen Werten ein Absinken, nur die *X*-Kurve steigt, erreicht aber erst bei $B = 300$ die Fehlergrenze.

Der Typus $(CH_2)_n$ entspricht annähernd den aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen. Zwischen ihm und dem schwer mit Sauerstoff belasteten Kohlehydrattypus bilden

nun mit Bezug auf Belastung fast alle anderen Naturstoffe eine kontinuierliche Reihe. Theoretisch müßten nach dem angegebenen Verfahren sämtliche Stoffe bis zu etwa 70 bis 80 Kohlenstoffatomen in ihren Kohlenstoffatomzahlen sicher bestimmbar sein, es ist aber zu bemerken, daß die im letzten Falle unter Umständen erst künstlich herzustellenden Molekülbelastungen von 600—700 Einheiten sehr häufig nicht realisiert werden können. Stoffe mit 50 Kohlenstoffatomen dürfte man aber in den meisten Fällen noch mit Erfolg behandeln können.

Die Frage, wie die Molekülbelastung herzustellen ist, wird je nach der Natur der Substanz verschieden zu beantworten sein. Es stehen uns hier Substitution, Veresterung, Salzbildung, Anlagerungsverbindungen organischer und anorganischer Moleküle usw. zur Verfügung. Es ist klar, daß bei der Herstellung solcher Derivate auf peinlichste analytische Reinheit gesehen werden muß. In dieser Hinsicht haben sich z. B. die Halogen-Additions- und Substitutionsprodukte sowie die Ester infolge ihrer leichteren Reinigungsmöglichkeit im allgemeinen günstiger erwiesen als die Salze. Unter den Halogenen speziell bietet das Brom besondere Vorteile. Das Chloratom ist zu leicht, die Jodprodukte sind zu zersetzlich.

Das Verfahren ist in einigen Fällen schon angewendet worden. So ist es im Jahre 1888 F. Reinitzer[1]) gelungen, die Formel des Cholesterins mit $C_{27}H_{46}O$ festzustellen, indem er an das Acetat dieses Alkohols zwei Bromatome addierte (*D* für Kohlenstoff = 0,65, für Brom = 0,66%). Aber noch im Jahre 1899 schreiben Kiliani und Windaus[2]) bezüglich des Digitogenins, daß sich eine Entscheidung zwischen den Formeln $C_{30}H_{48}O_6$, $C_{30}H_{50}O_6$ und $C_{31}H_{52}O_6$ auf keine Weise treffen lasse, auch dann nicht, wenn eine oder zwei Hydroxylgruppen durch Chlor oder wenn zwei Wasserstoffatome durch Acetyl- oder durch $C_6H_5SO_2$-Gruppen oder schließlich ein Sauerstoffatom durch die NOH-Gruppe ersetzt würde. Wie sich aus den eben angestellten Erörterungen ergibt, muß die Einführung von zwei Bromatomen genügen, um mit Bezug auf die Kohlenstoffatomzahl Klarheit zu schaffen.

[1]) Monatsh. f. Chemie 9, 421 (1888).

[2]) Ber. 32, 2201 (1899); Vorwort zur 1. Aufl. von Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb. von K. H. Meyer, Berlin 1922.

Letzteres ist dem Verfasser bei einem Triterpenalkohole, dem Betulin der Birkenrinde, $C_{30}H_{50}O_2$, gelungen (Tab. 4 und Fig. 4). Der Di-p-brombenzoesäureester[1]) gibt *D*: 0,35% C,

Tabelle IV. $C_{30}H_{50}O_2$.

B	*C*	*H*	*O*	*X*
0	0,13	0,10	0,23	—
50	0,35	0,11	0,18	0,28
100	0,49	0,13	0,15	0,47
150	0,57	0,13	0,12	0,58
200	0,63	0,14	0,11	0,66
250	0,67	0,14	0,09	0,72
300	0,69	0,14	0,08	0,75
400	0,69	0,14	0,06	0,77
500	0,69	0,13	0,05	0,77

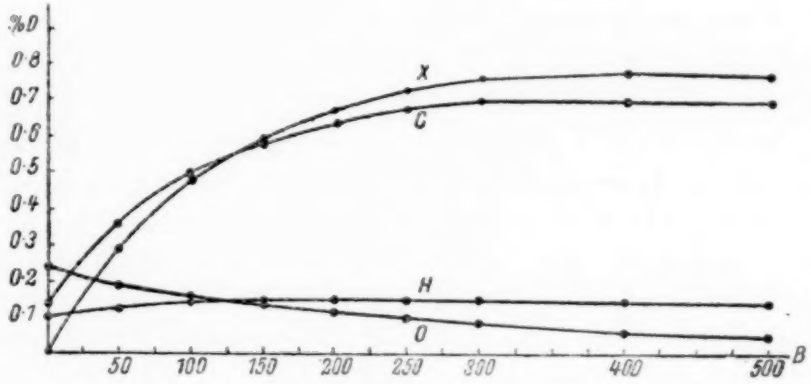


Fig. 4.

0,34% Br. Das Acetat des Betulins gibt mit Brom nur ein Monosubstitutionsprodukt[2]) (*D*: 0,41% C, 0,30% Br). Eine weitere Erhöhung von *D* gelang aber auf einem Umwege, nämlich durch Einführung von zwei Bromatomen[3]) in das Allobetulon, $C_{30}H_{48}O_2$, das Keton des aus Betulin erhältlichen isomeren Allobetulins (*D*: 0,58% C, 0,61% Br). Damit erscheint die Anzahl der Kohlenstoffatome endgültig mit dreißig festgelegt. Bezüglich der Wasserstoffatome herrscht noch einige

[1]) Monatsh. f. Chemie **44**, 122 (1923).
[2]) Ber. **55**, 3693 (1922); Monatsh. f. Chemie **44**, 119 (1923).
[3]) Erscheint demnächst in den Monatsheften für Chemie.

Unsicherheit. Erwähnt mag werden, daß auch K. Alb. Vesterberg[1]) durch peinlich genau ausgeführte Verseifungsversuche zur selben Formel gelangt ist, daß aber andererseits die Analyse der Silbersalze der Phthal- und Bernsteinestersäure des Betulins H. Schulze und K. Pieroh[2]) offenbar infolge ungenügender Reinheit des Materials zu sehr abweichenden Schlüssen führte.

Die angegebene Methode der Molekülbelastung gestattet jedenfalls, eine große Anzahl von hochmolekularen Naturstoffen bis zu etwa 50 Kohlenstoffatomen und darüber in ihrer Summenformel zu bestimmen, mit Ausnahme einer kleinen Unsicherheit bei unserem leichtesten Elemente, dem Wasserstoffe. Die graphische Methode dient hierbei als äußerst einfaches Mittel zur kritischen Beurteilung der Sicherheit der aufgestellten Formel.

Graz, im Februar 1926.

---

[1]) Ber. **56**, 845 (1923).
[2]) Ber. **55**, 2332 (1922).

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg

Über die Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure

Von

Hans Meerwein

(Nach Versuchen von **Alfred Ogait, Waldemar Prang** und **Arthur Serini**)

(Eingegangen am 12. März 1926)

In einer kürzlich in diesem Journal erschienenen Abhandlung[1]) berichten Nametkin und Brüssoff „über die quantitative Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von gesättigten und tricyclischen“ durch Oxydation mit Benzopersäure. Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Umlagerungserscheinungen in der Terpenreihe habe ich die gleiche Bestimmungsmethode schon seit Jahren mit bestem Erfolge angewandt.[2]) Sie bildet für diese Untersuchungen ein unentbehrliches Hilfsmittel, da nur sie allein es ermöglicht, ungesättigte Verbindungen neben so empfindlichen Substanzen, wie z. B. Camphenhydrat und seinen Derivaten sowie den leicht aufspaltbaren, tricyclischen Terpenen quantitativ zu bestimmen. Die erwähnte Abhandlung der Herren Nametkin und Brüssoff veranlaßt mich, einen Teil der von mir in Gemeinschaft mit den Herren A. Ogait, W. Prang[3]) und A. Serini bei Gelegenheit dieser Arbeiten gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen.

---

[1]) Dies. Journ. **112**, 169 (1926).

[2]) Z. B. Ann. Chem. **435**, 188 f. (1924).

[3]) Die überwiegende Mehrzahl der Versuche ist der Inaug.-Diss. des Herrn W. Prang, Königsberg 1925, entnommen; ein Teil dieser Ergebnisse wurde von mir auf der Versammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Nürnberg vorgetragen.

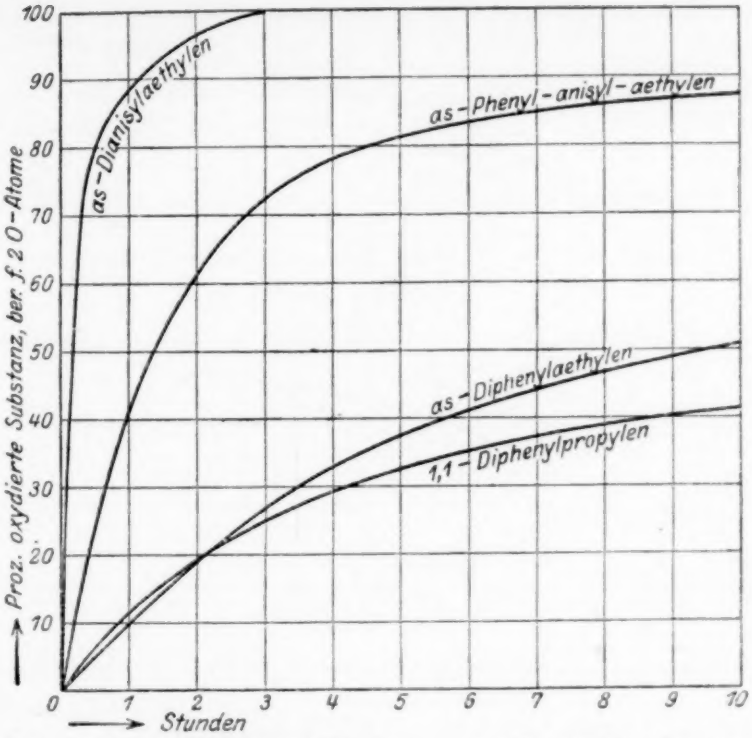
In den meisten Fällen verläuft, wenigstens bei den einfach ungesättigten Verbindungen, die Oxydation mit Benzopersäure ohne Nebenreaktionen, die die quantitative Bestimmung stören, indem für jede Doppelbindung ein Atom Sauerstoff bzw. ein Molekül Benzopersäure verbraucht wird. Eine Ausnahme machen anscheinend die unsymmetrisch substituierten Äthylene vom Typus $R_2C{=}CH_2$. So beobachteten wir bei der Oxydation des Camphens und α-Fenchens, wenn die Oxydation über mehrere Tage fortgesetzt wurde, stets einen geringen Mehrverbrauch an Benzopersäure (bis zu 20%), der sich nicht auf eine Beimengung zweifach ungesättigter Terpene zurückführen ließ. Es ist daher erforderlich, bei der quantitativen Bestimmung dieser Kohlenwasserstoffe die Oxydation nach etwa 12 Stunden abzubrechen. Immerhin bringt dieses Verhalten eine gewisse Unsicherheit in die Bestimmung hinein, so daß es z. B. auf diesem Wege nicht möglich war, die mich interessierende Frage nach dem Tricyclengehalt verschiedener Camphenpräparate, bzw. nach dem sich unter bestimmten Bedingungen einstellenden Gleichgewicht zwischen Camphen und Tricyclen mit Sicherheit zu beantworten. Daß es sich in diesen Fällen um eine anormale Nebenreaktion handelt, dafür spricht auch das überraschende Verhalten des assymmetrischen Diphenyläthylens, $(C_6H_5)_2C{=}CH_2$, und seiner Derivate. Dieselben verbrauchen bei der Oxydation mit Benzopersäure glatt zwei Atome Sauerstoff pro Molekül und zwar, wie aus den in der Tafel I wiedergegebenen Kurven ersichtlich ist, ohne deutlich erkennbare Geschwindigkeitsabstufung.[1]) Das 1,1-Diphenylpropylen, $(C_6H_5)_2C{=}CH.CH_3$, verbraucht dagegen wiederum nur ein Sauerstoffatom.[2])

Der Verlauf dieser anormalen Oxydationen und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte werden zurzeit genauer untersucht. Jedenfalls zeigen diese Beobachtungen, daß bei der quantitativen Bestimmung ungesättigter Verbindungen mit Benzopersäure eine gewisse Vorsicht am Platze ist.

---

[1]) Auch die Enole, z. B. das Benzoylaceton, verbrauchen bei der Oxydation mit Benzopersäure zwei Atome Sauerstoff.

[2]) Vgl. Levy u. Lagrave, Chem. Zentralbl. 1925, II, 1427.

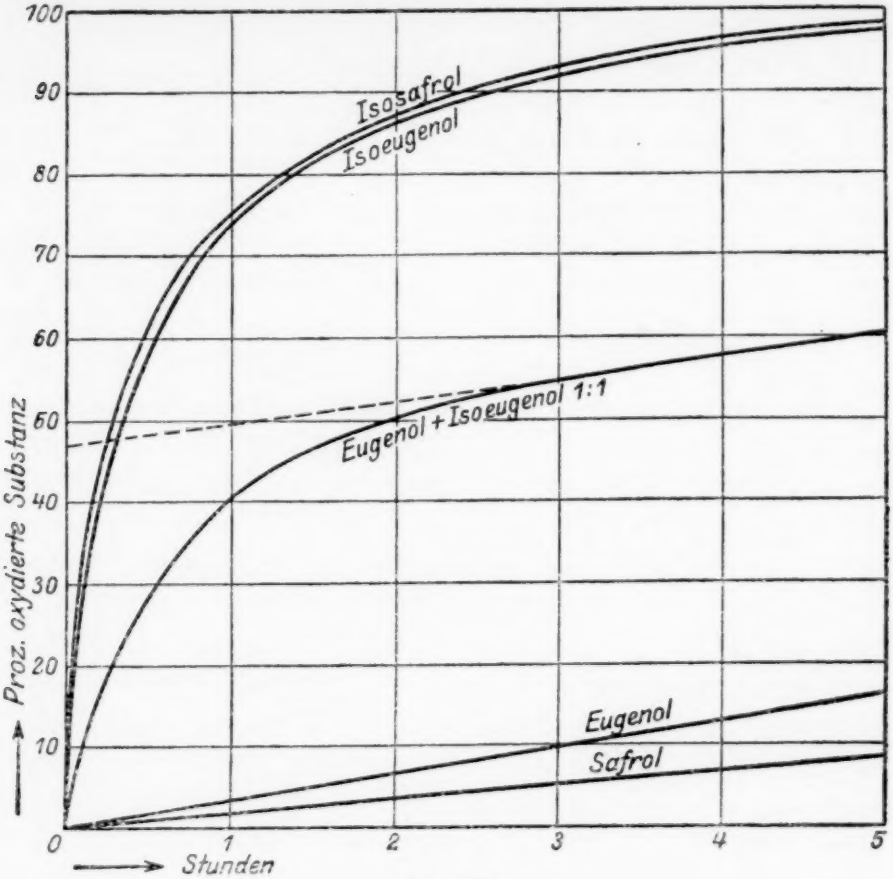


Endwerte: as-Diphenyl-äthylen nach 109 Stunden 104,4 %
as-Phenyl-anisyl-äthylen „ 21½ „ 97,5 „
11-Diphenyl-propylen „ 36 „ 50 „

Tafel I.

Die Oxydationsgeschwindigkeit isomerer ungesättigter Verbindungen durch Benzopersäure ist teilweise außerordentlich verschieden[1]), so verschieden, daß es in einzelnen Fällen möglich ist, die Isomeren annähernd quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Dies gilt z. B. für die Propenyl- und Allyl-benzole und deren Substitutionsprodukte, von denen die Propenylverbindungen die weitaus größere Oxydationsgeschwindigkeit aufweisen. In der Tafel II sind die Oxydationsgeschwindigkeiten der Isomerenpaare: Eugenol und Isoeugenol, Safrol und Isosafrol und einer Mischung gleicher Teile Eugenol und Isoeugenol eingetragen. Man sieht, daß man aus dem Verlauf der letzten Kurve den Gehalt der Mischung an den beiden Isomeren angenähert entnehmen kann.

[1]) Vgl. Derx, Rec. **41**, 332 (1922); Böeseken u. Blumberger, Rec. **44**, 90 (1925).



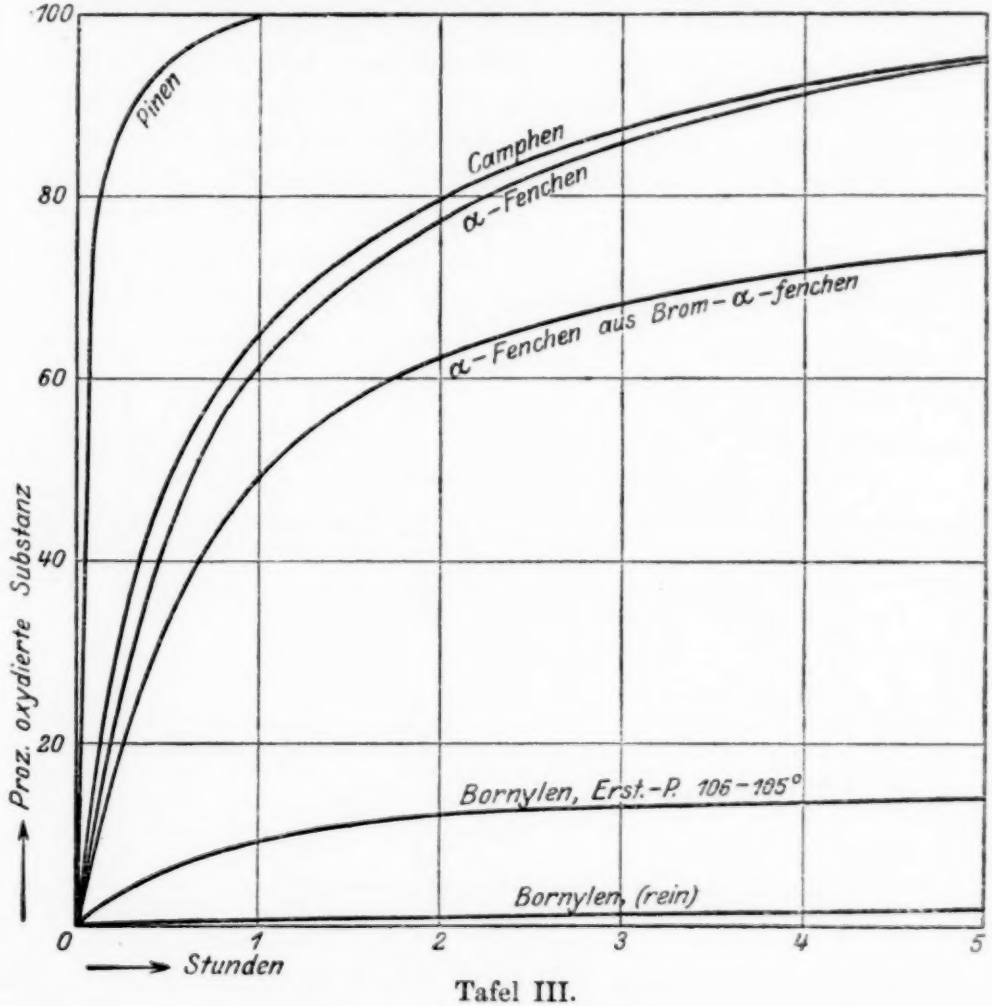
Tafel II.

Von besonderem Interesse ist die verschiedene Oxydationsgeschwindigkeit der Terpene. Auch hier bestehen, wie die Tafel III erkennen läßt, sehr große Geschwindigkeitsunterschiede.

Wie man sieht, wird von den bicyclischen Terpenen das Pinen bei weitem am schnellsten oxydiert. Dann folgen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit Camphen und α-Fenchen, von dem mir ein besonders reines Präparat mit dem bisher nicht beobachteten hohen Drehwert: $[\alpha]_D = -43{,}97^\circ$ zur Verfügung stand. Überraschend langsam erfolgt die Oxydation des Bornylens.

Die Oxydationsgeschwindigkeit durch Benzopersäure läßt sich daher vorteilhaft zur Charakterisierung der Terpene, ganz besonders aber zur Prüfung derselben auf Reinheit und Einheitlichkeit heranziehen. So fand ich bei einem

α-Fenchen, das aus dem gut krystallisierenden Brom-α-fenchen durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen war, und das ich auf Grund seiner physikalischen Konstanten (Sdp. 155—156,5°; $d_4^{20} = 0{,}868$; $[\alpha]_D = -40{,}00°$) für rein halten mußte, den unten eingezeichneten Oxydationsverlauf. Aus ihm



Tafel III.

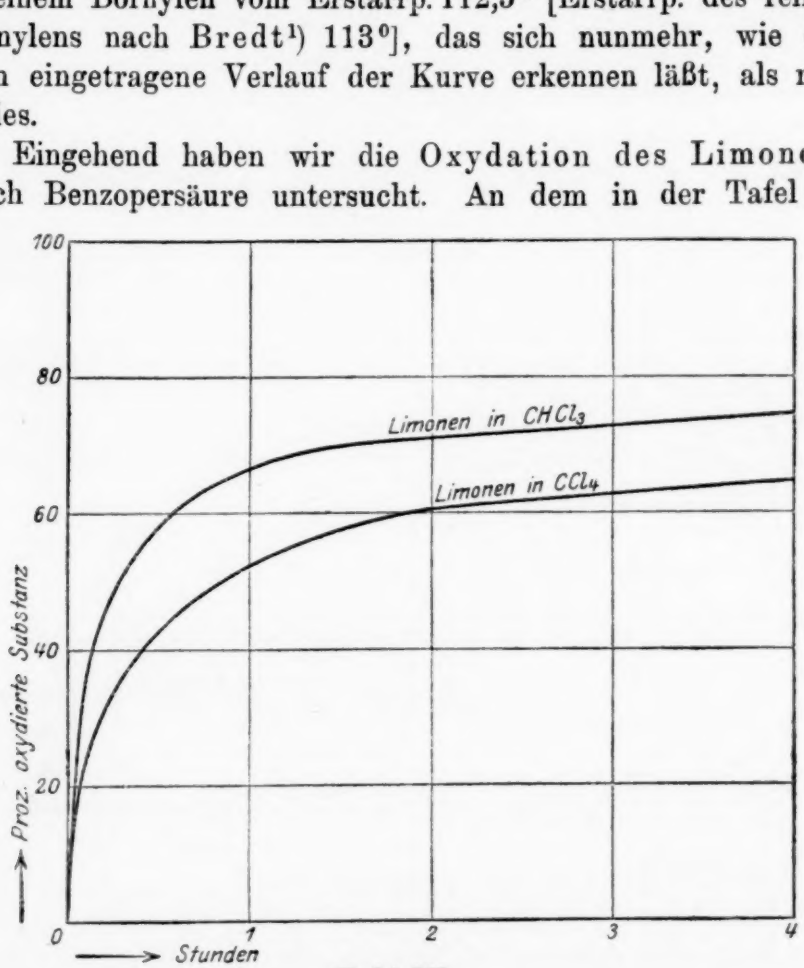
sieht man ohne weiteres, daß dem α-Fenchen ein schwerer oxydierbares Terpen, wahrscheinlich ein ringungesättigtes Fenchen, beigemengt ist.

In die Tafel III ist weiterhin die Oxydationsgeschwindigkeit eines Bornylenpräparats aufgenommen, das nach dem von mir und J. Joussen angegebenen Verfahren[1]) durch Er-

[1]) Ber. 55, 2529 (1923).

hitzen von Bornylchlorid mit Kaliumamylat dargestellt war. Dasselbe besaß den Sdp. 146—148° und den Erstarrungspunkt 106—105°. Der Kurvenverlauf ergibt sofort die Uneinheitlichkeit des Präparats und deutet auf einen Camphengehalt von etwa 10% hin. Wir haben daraufhin das Bornylen in präparativem Maßstab durch teilweise Oxydation mit Benzopersäure von beigemengtem Camphen befreit und gelangten so zu einem Bornylen vom Erstarrp. 112,5° [Erstarrp. des reinen Bornylens nach Bredt[1]) 113°], das sich nunmehr, wie der oben eingetragene Verlauf der Kurve erkennen läßt, als rein erwies.

Eingehend haben wir die Oxydation des Limonens durch Benzopersäure untersucht. An dem in der Tafel IV

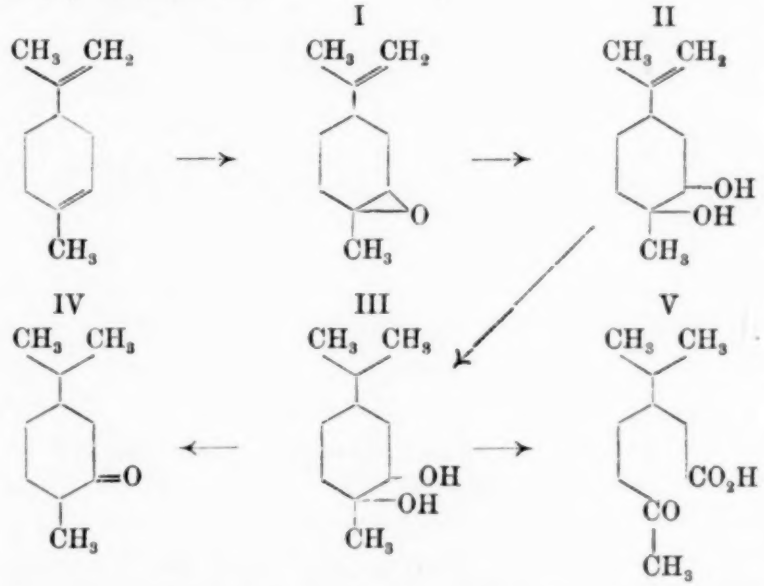


Tafel IV.

eingetragenen Verlauf der Kurven in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist deutlich zu erkennen, daß die beiden Doppelbindungen des Limonens mit sehr verschiedener Geschwindigkeit oxydiert werden. Es hält

[1]) Ann. Chem. **366**, 51 (1909).

demgemäß auch nicht schwer, durch vorsichtige, partielle Oxydation des Limonens, wie schon Prileshajew[1]) gezeigt hat, zu einem Limonenmonoxyd zu gelangen, das nach unseren Untersuchungen als nahezu rein anzusehen ist. Wir vermochten leicht nachzuweisen, daß in diesem Limonenmonoxyd die Anlagerung des Sauerstoffs an die im Ring befindliche 1,2-Doppelbindung erfolgt ist. Das durch Hydratation des Oxyds (I) mit verdünnter Schwefelsäure entstehende, vortrefflich krystallisierende, völlig einheitliche Glykol (II) läßt sich durch Hydrierung und darauffolgende Wasserabspaltung aus dem gesättigten Glykol (III) glatt in d-Tetrahydrocarvon (IV), durch Oxydation mit Chromsäure in die bereits bekannte β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure (V) überführen:

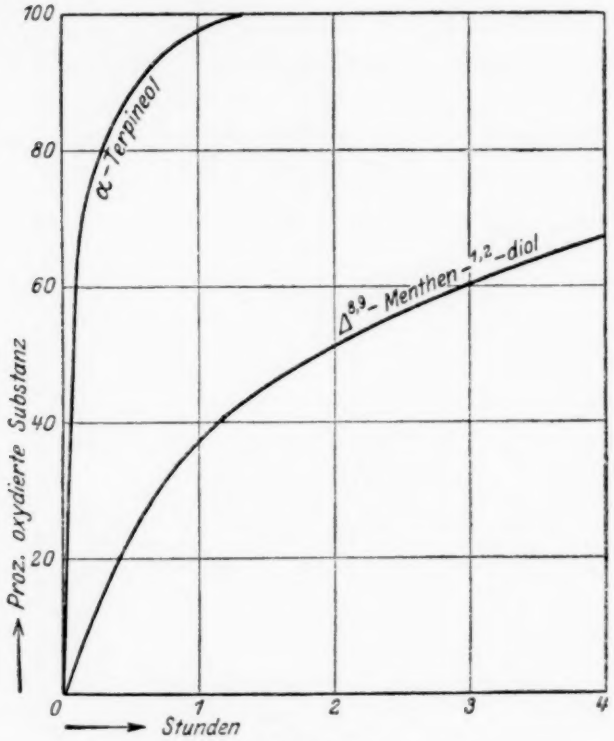


Eine Bestätigung dieses Beweises ergibt sich aus der Tafel V, in der die Oxydationsgeschwindigkeiten des ringungesättigten α-Terpineols und des in der Seitenkette ungesättigten $\Delta^{8,9}$-Menthen-1,2-diols wiedergegeben sind.

Man erkennt aus dieser Gegenüberstellung, daß, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der partiellen Oxydation des Limonens, die Kerndoppelbindung sehr viel rascher oxydiert wird, als die in der Seitenkette befindliche

[1]) Ber. 42, 4814 (1909).

Äthylenbindung. Es ist dies ein Spezialfall einer ganz allgemeinen von uns beobachteten Gesetzmäßigkeit, wonach die Oxydationsgeschwindigkeit der Äthylenbindung durch Benzopersäure durch den Eintritt von Alkylgruppen erhöht wird. Kann man doch die Kerndoppelbindung des Limonens als trialkyliertes, die in der Seitenkette befindliche als dialkyliertes Äthylen auffassen. Auf diese Verhältnisse



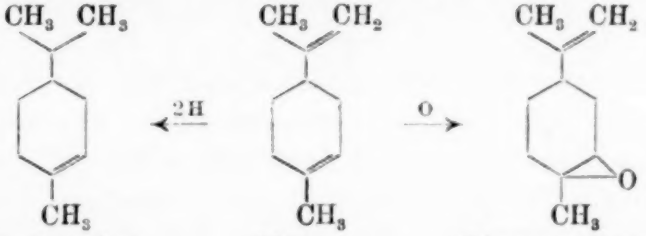
Tafel V.

wird in einer demnächst erscheinenden Abhandlung „über das Orientierungsproblem bei Substitutionsreaktionen aromatischer Verbindungen“ [1]) näher einzugehen sein. An dieser Stelle sei jedoch bereits auf den interessanten Gegensatz zwischen der Hydrierungs- und Oxydationsgeschwindigkeit der Äthylenverbindungen hingewiesen, der beim Limonen in besonders eklatanter Weise zum Ausdruck kommt.

---

[1]) Vgl. das Referat meines Vortrages auf der Vers. d. Vereins d. Chemiker in Nürnberg, Z. f. angew. Chem. **38**, 815 (1925).

Es ist durch die Untersuchungen von Vavon[1]) bekannt geworden, daß sich die beiden Doppelbindungen des Limonens hinsichtlich ihrer Hydrierungsgeschwindigkeit stark voneinander unterscheiden, so daß es bei Anwendung eines geeignet abgestimmten Katalysators leicht gelingt, ein Dihydrolimonen zu gewinnen. Dasselbe ist identisch mit dem bereits bekannten Carvomenthen oder $\Delta^{1,2}$-Menthen. Danach ist im Limonen die in der Seitenkette befindliche 8,9-Doppelbindung gegenüber Wasserstoff die additionsfähigere. Wasserstoff und Sauerstoff addieren sich also bei der partiellen Hydrierung und Oxydation des Limonens nicht an dieselbe, sondern an verschiedene Doppelbindungen:



Carvomenthen Limonen Limonen-monoxyd

Aus den mitgeteilten Beobachtungen scheint mir schon jetzt hervorzugehen, daß die Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit durch Benzopersäure ein wertvolles Hilfsmittel bei der Untersuchung der Terpene und naturgemäß auch der übrigen ungesättigten alicyclischen Verbindungen darstellt. Nicht nur, daß sie uns Aufschluß zu geben vermag über die meist zweifelhafte Einheitlichkeit dieser Verbindungen, sondern es wird bei erweitertem Beobachtungsmaterial auch möglich sein, aus der Oxydationsgeschwindigkeit Schlüsse auf die Konstitution der Verbindungen, speziell auf die Lage der Doppelbindung im Molekül zu ziehen. Nach dieser Richtung hin sollen die beschriebenen Versuche erweitert und speziell auf die Klasse der Sesquiterpene ausgedehnt werden.

Beschreibung der Versuche

Die nachfolgende Beschreibung der Versuche gliedert sich in einen präparativen Teil und die kinetische Unter-

[1]) Bl. [4] **15**, 282 (1914); vgl. Sabatier u. Senderens, Compt. rend. **132**, 1256 (1901); Mailhe, Chem.-Ztg. **1907**, 1096.

suchung der Benzopersäureoxydationen. Im präparativen Teil wird die Reinigung des Bornylens und die partielle Oxydation des Limonens beschrieben. Der Anteil der in der Überschrift genannten Herren an den einzelnen Versuchen ist durch Beifügung der Anfangsbuchstaben gekennzeichnet.

A. Präparativer Teil

I. Reinigung von Bornylen durch partielle Oxydation mit Benzopersäure (Pr.)

Das Bornylen wurde nach den Angaben von Meerwein und Joussen[1]) durch 6stündiges Erhitzen von Bornylchlorid (Schmp. 127—128°) mit 10prozent. Kaliumamylat auf 230° dargestellt. Das erhaltene Bornylen zeigte den Sdp. 146—148°, den Erstarrp. 106—105° und enthielt, wie die quantitativ verfolgte, auf Tafel III wiedergegebene Oxydation mit Benzopersäure leicht erkennen läßt, etwa 10% eines leicht oxydierbaren Terpens, das wohl nur Camphen sein kann.

Bei der enormen Flüchtigkeit des Bornylens kann die partielle Oxydation desselben nur in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel ausgeführt werden, aus dem sich das gereinigte Bornylen mit Wasser ausfällen läßt. Andernfalls geht beim Abdestillieren des Lösungsmittels der größte Teil des Bornylens mit über.[2]) Wir wählten reinen, über Chromsäure destillierten Eisessig, nachdem wir festgestellt hatten, daß die Benzopersäure-Eisessiglösung etwa die gleiche Beständigkeit besitzt wie die Chloroformlösung, und auch die Oxydationen in beiden Lösungsmitteln annähernd mit der gleichen Geschwindigkeit verlaufen. Die Herstellung der Benzopersäure-Eisessiglösung erfolgte nach den Angaben von A. v. Baeyer.[3])

35 g des camphenhaltigen Bornylens wurden mit einer Auflösung von 4 g Benzopersäure in 30 ccm Eisessig (etwa 10% Überschuß) versetzt und bei 0° stehen gelassen. Am folgenden Tage war die Benzopersäure bis auf einen geringen Betrag verbraucht. Das Bornylen wurde mit Wasser ausgefällt und in gleicher Weise, wie früher angegeben, gereinigt.

---

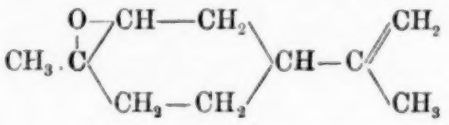
[1]) Ber. 55, 2529 (1922).
[2]) Vgl. Wagner u. Brykner, Ber. 33, 2123 (1900).
[3]) A. v. Baeyer u. Villiger, Ber. 33, 1576 (1900).

Das zweimal über Natrium destillierte Bornylen besaß den Sdp. 146—147° und den Erstarrp. 112,5°. Diese Daten stimmen annähernd mit den von Bredt[1]) angegebenen überein (Sdp. 146°, Erstarrp. 113°). Die Oxydationsgeschwindigkeit des so gereinigten Bornylens mit Benzopersäure ist auf Tafel IV wiedergegeben. Es scheint danach camphenfrei zu sein, enthält aber vielleicht noch geringe Mengen Tricyclen.

Das vorstehend beschriebene Reinigungsverfahren des Bornylens erinnert an das von Henderson[2]) angewandte, der das Camphen–Bornylengemisch, das man bei der trockenen Destillation des Bornyl-xanthogensäure-methylesters erhält, partiell mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung oxydierte. Es ist anzunehmen, daß in der Wasserstoffsuperoxyd–Eisessiglösung die gebildete Acetpersäure das wirksame Agens ist.

II. Partielle Oxydation des Limonens (Pr.)

Limonen-1,2-monoxyd



Das Limonen-1,2-monoxyd ist bereits von Prileshajew[3]), jedoch ohne Angabe eines Konstitutionsbeweises kurz beschrieben. Wir oxydierten das d-Limonen in Chloroformlösung bei 6—10°; bei dieser Temperatur wird die Benzopersäure fast augenblicklich verbraucht. Das anfallende Rohprodukt scheint nicht ganz einheitlich zu sein, wenigstens zeigen die einzelnen Fraktionen geringe Abweichungen in der Drehung und dem spezifischen Gewicht. Es ist ja auch wahrscheinlich, daß neben dem 1,2-Oxyd geringe Mengen 8,9-Oxyd entstehen. Durch sorgfältige Fraktionierung erhielten wir aus 31 g Limonen 20 g reines Limonen-1,2-monoxyd vom Siedepunkt 82—84° unter 14—15 mm Druck. Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von fruchtartigem Geruch.

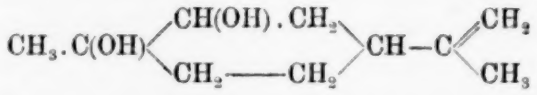
---

[1]) Ann. Chem. **366**, 51 (1909).
[2]) Soc. **101**, 1416 (1912).
[3]) Ber. **42**, 4814 (1909).

$d_4^{20} = 0{,}929$; $n_D^{20} = 1{,}46972$; $[\alpha]_D^{20} = +67{,}37^0$.
0,3307 g gaben 0,9577 g CO_2 und 0,3265 g H_2O.

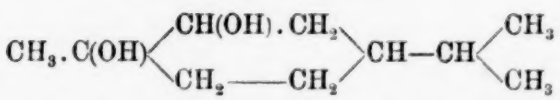
Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden:
C	78,89	79,01 %
H	10,6	11,05 „
M.R.$_D$	45,23	45,57

$\Delta^{8,9}$-Menthen-1,2-diol (Limonen-1,2-glykol)



Das Limonen-monoxyd wird mit der fünffachen Menge 1 prozent. Schwefelsäure 6 Stunden geschüttelt, wobei sich das Glykol in farblosen Blättchen abscheidet. Es enthält Krystallwasser, das im Exsiccator über Phosphorpentoxyd entweicht. Das wasserfreie Glykol krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in rhombischen Krystallen vom Schmp. 72,5 bis 73°. Ausbeute 65%. Beim Aufarbeiten der Mutterlaugen konnte kein isomeres Glykol gefunden werden. Prileshajew beobachtete für das Glykol den Schmp. 66,5—67,5°; sein Präparat war entweder wasserhaltig oder weitgehend racemisiert. Vor kurzem hat J. Sword[1]) das gleiche Glykol bei der Oxydation des Limonens mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung erhalten. Er fand den Schmelzpunkt des inaktiven Glykols bei 67,5°. Ein Konstitutionsbeweis ist von keinem der beiden Autoren geführt worden.

Menthan-1,2-diol



40 g Limonen-1,2-glykol werden in 90 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 1 g Platinschwarz hydriert. Nach 5 Stunden waren 5,5 Liter (ber. 5,3 Liter) Wasserstoff aufgenommen; Brom wurde nicht mehr entfärbt. Nach teilweisem Abdestillieren des Alkohols und vorsichtigem Wasserzusatz scheidet sich das Menthan-1,2-diol in schönen Blättchen ab. Es enthält, wie

[1]) Soc. 127, 1632 (1925).

das ungesättigte Glykol, 1 Mol. Krystallwasser, das leicht entweicht. Das wasserfreie Glykol krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in rhombischen Krystallen vom Schmp. 89—89,5°.

0,2390 g gaben 0,6060 g CO_2 und 0,2494 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2$:		Gefunden:
C	69,70	69,17 %
H	11,71	11,68 „

Überführung des Menthan-1,2-diols in d-Tetrahydro-carvon

35 g Menthandiol wurden mit der 10 fachen Menge 10 prozent. Schwefelsäure 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das entstandene d-Tetrahydro-carvon wird mit Dampf übergetrieben und zur Reinigung in das Semicarbazon verwandelt. Erhalten 40 g. Aus dem Semicarbazon wurde das d-Tetrahydro-carvon durch Erhitzen mit 20 prozent. Oxalsäure regeneriert.

Zum Vergleich mit dem so erhaltenen d-Tetrahydro-carvon stellten wir uns durch Hydrierung von d-Carvon ein l-Tetrahydrocarvon her[1]), das ebenfalls über das Semicarbazon gereinigt wurde. Die Eigenschaften beider Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	d-Tetrahydro-carvon aus Menthan-1,2-diol	l-Tetrahydro-carvon aus d-Carvon
Siedepunkt	219,5°	220,5°
d_4^{20}	0,9025	0,9022
n_D^{20}	1,4545	1,4538
$[\alpha]_D^{20}$	+ 18,02°	− 19,12°
Schmelzp. d. Semicarbazons	195—197°	196—197°

Das durch Mischen der beiden optischen Antipoden erhaltene i-Tetrahydro-carvon lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 172—173°, was mit den Wallachschen Angaben übereinstimmt.[2])

[1]) Wallach, Ann. Chem. **381**, 64 (1911).
[2]) Wallach, Ber. **28**, 1963 (1895).

Oxydation des Menthan-1,2-diols

7,8 g Menthan-1,2-diol werden in 35 ccm Eisessig gelöst und bei 50—60° mit 6,7 g Chromsäure-anhydrid oxydiert. Die in üblicher Weise isolierten sauren Oxydationsprodukte lieferten ein Semicarbazon, das aus Alkohol in verfilzten Nädelchen vom Schmp. 162—164° erhalten wurde.

0,1495 g gaben 21,8 ccm N bei 13° und 760 mm.
0,4425 g verbrauchten 9,10 ccm n/5-Lauge.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_3N_3$:		Gefunden:
N	17,28	17,40 %
Äquiv.	243,3	243,1

Danach liegt das Semicarbazon der bereits bekannten[1]) β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.CO_2H$, vor. Zur Identifizierung haben wir die gleiche Verbindung auch aus dem d-Tetrahydro-carvon dargestellt und völlige Übereinstimmung beider Präparate gefunden. Die abweichenden Angaben der Literatur über den Schmelzpunkt des Semicarbazons der β-Isopropyl-δ-acetyl-n-valeriansäure sind darauf zurückzuführen, daß teils inaktive, teils optisch uneinheitliche Präparate vorlagen.

B. Kinetische Untersuchung der Benzopersäure-oxydationen

I. Allgemeine Bemerkungen, Ausführung der Bestimmungen

Die Darstellung der Benzopersäure erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von v. Baeyer und Villiger.[2]) Wir arbeiteten stets mit reinen Benzopersäure–Chloroformlösungen, die bei 0° innerhalb 24 Stunden praktisch keine Veränderungen erleiden. Eine Berücksichtigung des Abfalls des Oxydationswertes der Benzopersäurelösung, die wir in allen Fällen durch einen Blindversuch kontrollierten, ist daher nur bei sehr langsam verlaufenden Oxydationen erforderlich. Da wir für die folgenden Untersuchungen stets etwa $^1/_4$-normale Benzopersäurelösungen verwandten, stellten wir uns von vornherein etwas stärkere

[1]) v. Baeyer, Ber. **29**, 31 (1896); **32**, 3630 (1899); Wallach, Ann. Chem. **323**, 329 (1902).

[2]) A. a. O.

Lösungen her, die wir nach Ermittlung des Oxydationswertes in geeigneter Weise mit Chloroform verdünnten.

Die Konzentration der zu oxydierenden Verbindung war in allen Fällen $^1/_5$-normal, bezogen auf eine Äthylenbindung, d. h. es wurde $^1/_{10}$ Mol. einer einfach ungesättigten, $^1/_{20}$ Mol. einer zweifach ungesättigten Verbindung mit einer nahezu $^1/_4$-normalen, auf 0° abgekühlten Benzopersäure–Chloroformlösung zu einem Liter gelöst. Für die meisten Untersuchungen genügt ein gleichartiger, kleinerer Ansatz von 50 ccm. Die Lösung bleibt gut verschlossen in Eis stehen. Von Zeit zu Zeit werden 5 ccm der Lösung entnommen, in etwa 5 ccm angesäuerte Jodkaliumlösung einfließen gelassen, und nach 10 Minuten, innerhalb deren man wiederholt kräftig durchschüttelt, das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfat titriert.

Einige Schwierigkeit macht, wie so häufig bei derartigen Messungen, die Bestimmung des Anfangswertes. Bei langsam verlaufenden Oxydationen ist er natürlich leicht direkt nach erfolgter Auflösung bestimmbar. Bei den rasch verlaufenden Oxydationen ist man dagegen auf eine Berechnung des Anfangswertes angewiesen. Dieselbe erfolgt unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichts der zu oxydierenden Substanz und unter der Annahme, daß bei der Auflösung keine Kontraktion eintritt. Immerhin bleiben bei einigermaßen rasch verlaufenden Oxydationen die ersten Bestimmungen unsicher; sie wurden daher für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten im allgemeinen nicht berücksichtigt. Das gleiche gilt von den letzten Bestimmungen, da hier die Titrationsfehler zu groß sind.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte, da stets ein geringer Überschuß an Benzopersäure angewandt wurde, nach der Gleichung für die Reaktionen zweiter Ordnung:

$$k = \frac{2{,}302}{(a-b)\,t} \cdot \log \frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a},$$

worin a und b die Anfangskonzentrationen, $a - x$ und $b - x$ die Konzentrationen zur Zeit t darstellen.

Die so berechneten Geschwindigkeitskonstanten zeigen in vielen Fällen eine recht befriedigende Konstanz, meist jedoch

eine sinkende Tendenz, deren Ursache wir vorläufig nicht aufklären konnten. Die gleiche Beobachtung machten Böeseken und Blumberger[1]), die, wie bereits erwähnt, vor kurzem eine Untersuchung über die Oxydationsgeschwindigkeit einiger aromatischer Äthylenkohlenwasserstoffe durch Benzopersäure veröffentlichten, nur ist bei ihnen die Abnahme der *k*-Werte meist viel stärker ausgeprägt, so daß von einer Konstanz häufig kaum mehr gesprochen werden kann.

Die Messungsergebnisse lassen sich bei gleichbleibender Arbeitsweise mit befriedigender Genauigkeit reproduzieren. Gelegentlich treten jedoch aus noch unerkannter Ursache vereinzelt starke Verzögerungen in der Oxydationsgeschwindigkeit bis auf die Hälfte des normalen Wertes auf. Die Beobachtung von Böeseken und Blumberger, daß die Oxydationen mit gealterten Benzopersäurelösungen rascher verlaufen, als mit frisch bereiteten, vermögen wir nicht zu bestätigen. Im Gegenteil beobachteten wir mit solchen Lösungen gelegentlich niedrigere Werte. Diese Beobachtung scheint uns auch mit der abnehmenden Tendenz der *k*-Werte besser im Einklang zu stehen.

Daß die Benzopersäureoxydationen katalytisch leicht beeinflußbar sind, wurde von dem einen von uns (M.) gemeinsam mit Herrn Dr. Rosinsky durch einige Vorversuche festgestellt. So wird die Oxydation (nicht der Zerfall der Benzopersäure) durch sehr geringe Mengen Jod sowie durch Licht, ganz besonders aber durch Zusammenwirken beider Faktoren außerordentlich beschleunigt. Diese Beobachtungen sollen weiter verfolgt werden, da sie uns im Hinblick auf die Frage nach der Aktivierung der Doppelbindung durch Katalysatoren[2]) von Interesse zu sein scheinen.

---

[1]) Rec. **44**, 90 (1925).

[2]) Meerwein u. Weber, Ber. **58**, 1266 (1925).

II. Zahlenbelege zu den Tafeln I—V

1. Zahlenbelege zur Tafel I (O.)

Lösungsmittel: Chloroform; Konzentration der Äthylenverbindung etwa $^1/_{20}$-molar; Temp. 0°

as-Diphenyläthylen[1])

I. 0,4515 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,2656-n

Nach Stdn.	5 ccm der Lösung verbrauchen ccm n/10-Thiosulfat	Proz. oxydierte Substanz[2])
0	13,28	0
14	6,79	65,4
20	6,29	70,0
37	5,43	77,8
61	4,48	87,0
109	2,63	104,4

II. 0,4536 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,2188-n

Nach Stdn.	ccm	Proz.[2])
0	10,94	0
$^1/_2$	10,35	5,9
$1^1/_2$	9,40	15,3
$2^1/_2$	8,57	23,5
$4^1/_2$	7,44	34,7
$7^1/_2$	6,40	45,0
$20^1/_2$	4,68	62,1
36	3,96	69,8

as-Phenylanisyläthylen

0,5299 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,2822-n

Nach Min.	ccm	Proz.[2])
0	14,26	0
15	12,29	19,5
45	10,71	35,1
120	8,00	62,0
240	6,27	79,1
420	5,83	83,4
660	5,47	87,0
1290	4,41	97,5

as-Dianisyläthylen

0,6035 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,2012-n

Nach Min.	ccm	Proz.[2])
0	10,94	0
30	2,76	81,3
60	2,17	87,2
90	1,33	95,5
150	0,99	98,9
450	0,79	100,9
1620	0,50	103,8

[1]) Bei den as-Diaryläthylenen zeigen die Geschwindigkeitskonstanten infolge der komplexen Reaktion naturgemäß eine starke Abnahme; auf die Wiedergabe dieser Werte wurde daher verzichtet.

[2]) Berechnet auf einen Verbrauch von 2 Sauerstoffatomen.

1,1-Diphenylpropylen

0,9664 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,2822-n

Nach Min.	ccm	Proz.[1])	$k.10^3$
0	14,26	0	—
15	13,38	8,8	22,3
45	12,26	19,9	18,6
120	10,52	37,6	16,1
240	8,33	59,5	17,8
420	7,09	72,0	15,9
660	5,86	84,3	17,0
1290	4,88	94,2	16,0

Mittel: 17,7

2. Zahlenbelege zur Tafel II (Pr.)

Lösungsmittel: Chloroform; Konzentration der Äthylenverbindung $^1/_{10}$-molar; Temp. 0°

Eugenol

Benzopersäure-Konz. 0,257-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k.10^3$
0	12,85	0	—
120	12,30	5,5	1,85
300	11,30	15,5	2,33
420	10,77	20,8	2,38

Mittel: 2,18

Isoeugenol

Benzopersäure-Konz. 0,257-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k.10^3$
0	12,85	0	—
60	5,25	76,0	156
90	4,68	81,7	133
150	3,95	89,0	112
300	3,15	97,0	109
420	2,77	100,8	—

Mittel: 127

Safrol

Benzopersäure Konz. 0,2676-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k.10^3$
0	13,38	0	—
50	13,20	1,8	1,56
165	13,01	3,7	[0,86]
225	12,79	5,9	1,03
405	12,25	11,3	1,15
540	11,71	16,7	1,35
1260	9,78	36,0	1,56

Mittel: 1,33

Isosafrol

Benzopersäure-Konz. 0,2676-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k.10^3$
0	13,38	0	—
20	7,34	60,4	[241]
45	6,33	70,5	155
75	4,87	85,1	176
165	4,23	91,5	118
225	3,69	96,9	144
405	3,40	99,8	—

Mittel: 148

[1]) Berechnet auf einen Verbrauch von 1 Sauerstoffatom.

3. Zahlenbelege zur Tafel III (Se.)

Lösungsmittel: Chloroform; Konzentration der Äthylenverbindung etwa $^1/_{10}$-molar; Temp. 0°

Pinen

0,681 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,243-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	12,15	0	—
5	4,65	75	1573
10	3,78	82,8	1138
20	3,00	91,5	985
40	2,46	96,9	866
60	2,27	98,9	845

Mittel: 1081

Camphen (aus Isoborneol; Erst.-P. 50—49°)

0,681 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,276-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	13,78	0	—
15	10,50	32,8	111
30	8,80	49,8	107
45	7,90	58,8	97,6
90	6,40	73,8	84
120	5,80	79,8	81,4
240	4,60	91,8	78

Mittel: 93,1

l-α-Fenchen (Sdp. 155—156°, $[\alpha]_D = -43{,}97°$)[1]

0,6885 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,2540-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	12,70	0	—
15	9,27	33,9	128
30	7,91	47,4	108
60	6,60	60,3	87
120	4,95	76,6	82
240	3,38	92,1	98
360	2,70	98,9	[157]
600	2 04	105,4	—
1540	1,94	106,4	—

Mittel: 111

l-α-Fenchen (aus Brom-α-fenchen, Sdp. 155—156°, $[\alpha]_D = -40{,}00°$)[2]

1,1864 g Subst. in 100 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,254-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	25,40	0	—
30	19,70	32,7	59,3
60	16,67	50,1	57,2
120	14,09	63,7	45,9
180	13,30	68 3	34,0
240	12,20	74,6	34,1
360	10,63	83,6	33,3
480	10,08	86,2	28,3
1080	9,10	90,7	[162,2]

Mittel: 41,7

[1]) Das verwandte l-α-Fenchen wurde aus dem bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Fenchonhydrazon entstehenden, vorzüglich krystallisierenden Di-α-fenchenyl-quecksilber, $(C_{10}H_{15})_2Hg$, durch Behandlung mit Natrium und Alkohol gewonnen. Über diese Untersuchungen wird später berichtet; vgl. P. Zerwas, Diss. Bonn 1922.

[2]) Nähere Angaben über das Brom-α-fenchen und seine Überführung in α-Fenchen erfolgen später; vgl. die Diss. von H. Krochmeyer, Bonn 1922.

Bornylen (Sdp. 146—147°; Erst.-P. 112,5°)
0,681 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,252-n

Nach Stunden	ccm	Proz.
0	12,10	0
2	12,10	0
15	11,65	4,5
25	11,10	10,0
40	10,85	12,5

In Tetrachlorkohlenstofflösung verlaufen die Benzopersäureoxydationen erheblich langsamer (etwa 7 mal), als in Chloroformlösung. Zur Orientierung über die Geschwindigkeitsunterschiede gebe ich nachstehend eine Gegenüberstellung der Geschwindigkeitskonstanten der oben aufgeführten Terpene in beiden Lösungsmitteln.

Geschwindigkeitskonstanten ($k.10^3$) in Chloroform- und Tetrachlorkohlenstofflösung.

Terpen-Konz. etwa $^1/_{10}$-molar; Benzopersäure-Konz. etwa $^1/_4$-n; Temp. 0°

Terpen	Chloroform	Tetrachlor-kohlenstoff
Pinen	1081	135,8
Camphen	93,1	17,1
α-Fenchen . . .	111	15,6

4. Zahlenbelege zur Tafel IV (Pr. und Se.)

d-Limonen

I. 0,3403 g Subst. in 50 ccm Choroform; Benzopersäure-Konz. 0,256-n

Nach Min.	ccm	Proz.
0	12,77	0
5	9,70	30,7
10	8,16	46,1
20	7,17	56,0
30	7,08	56,9
45	6,68	60,9
60	5,70	70,7
120	5,60	71,7
240	5,40	73,7

II. 0,6968 g Subst. in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff; Benzopersäure-Konz. 0,2048-n

Nach Min.	ccm	Proz.
0	26,40	0
15	19,18	35,3
30	17,51	43,4
60	15,50	53,2
120	13,89	61,1
240	12,80	66,4
360	11,91	70,8
1320	8,80	85,0

5. Zahlenbelege zur Tafel V (Pr.)

α-Terpineol
0,7707 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,246-n

Nach Min.	ccm	Proz.
0	12,30	0
30	3,50	88
60	2,73	95,7

$\Delta^{8,9}$-Menthen-1,2-diol
0,8507 g Subst. in 50 ccm $CHCl_3$; Benzopersäure-Konz. 0,246-n

Nach Min.	ccm	Proz.	$k \cdot 10^3$
0	12,30	0	—
30	9,99	23,1	39,4
60	8,25	40,0	43,4
90	7,75	45,5	35,0
180	6,23	60,7	33,2
330	5,18	71,2	22,8

Mittel: 34,7

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg

180. Über 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid

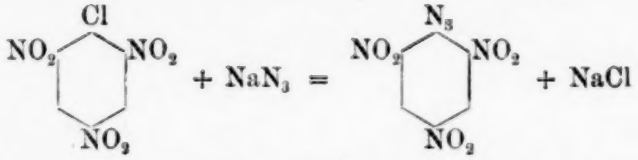
Von

Ernst Müller und **Karl Weisbrod**

(Eingegangen am 31. März 1926)

A. Theoretischer Teil

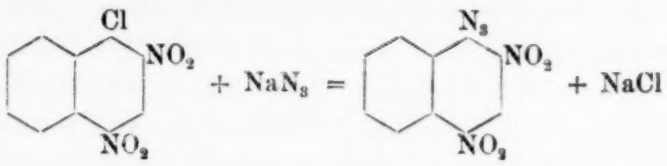
Natriumazid wirkt auf halogensubstituierte aromatische Verbindungen nur dann ein, wenn das Halogenatom in dem Kern sehr beweglich ist. Letztere Eigenschaft wird durch die Anwesenheit weiterer Substituenten in dem Kern erreicht. So wird, wie Fries und Ochwat[1]) fanden, in halogenierten Naphthochinonen beim Arbeiten in neutraler oder essigsaurer Lösung durch Natriumazid das Chlor durch den Azidrest $-N_3$ ersetzt. Korczynsky und Namylsowsky[2]) erhielten aus Pikrylchlorid und Natriumazid Pikrylazid nach der Gleichung:



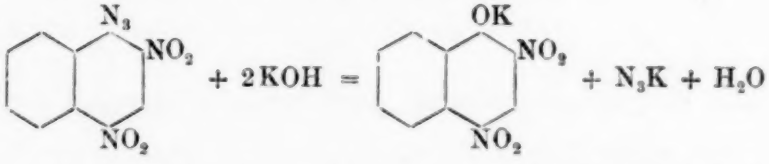
Aber auf Chlorbenzol wirkt Natriumazid nicht ein. Sonderbarerweise findet auch bei der Einwirkung von Natriumazid auf 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol keine Substitution des Chlors durch den Azidrest statt[3]), obwohl hier das Chloratom sicher sehr beweglich ist, wie z. B. die Umsetzung dieser Verbindung mit Hydrazin zeigt.[4]) Dagegen reagiert das 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin, wie wir festgestellt haben, in glatter Weise

[1]) Chem. Zentralbl. **1923**, III, 444.
[2]) Chem. Zentralbl. **1924**, II, 2585.
[3]) Chem. Zentralbl. **1924**, II, 2585.
[4]) Dies. Journ. [2] **50**, 242 (1894).

mit Natriumazid und man erhält das 2,4-Dinitronaphthyl-1-azid[1]) nach folgender Gleichung:



Schon bei 2—3 stündigem Kochen der alkoholischen Lösung des Chlordinitronaphthalins mit der berechneten Menge Natriumazid bildet sich das Dinitronaphthylazid. Dabei entsteht aber immer als Nebenprodukt etwas Dinitronaphtholnatrium. Diese beiden Verbindungen sind aber leicht zu trennen, da das Azid in Chloroform schon in der Kälte sehr leicht löslich ist, während das Dinitronaphtholnatrium von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommen wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Azid rein in gelben Nadeln vom Schmp. 105°. Im 2,4-Dinitronaphthylazid ist der Azidstickstoff sehr leicht abspaltbar; schon beim Versetzen einer alkoholischen Aufschlämmung des Azids mit Silbernitratlösung fällt augenblicklich Silberazid aus. Beim Behandeln des Dinitronaphthylazids mit alkoholischem Kali tritt, infolge des Einflusses der negativen Nitrogruppen, leicht Verseifung ein unter Bildung von Stickwasserstoffsäure und Dinitronaphthol:



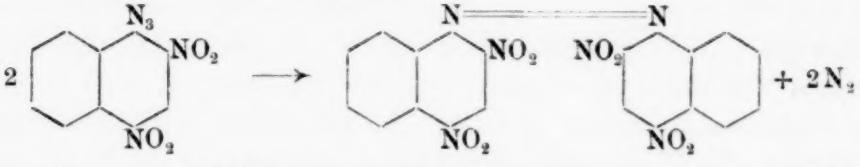
Die nicht substituierten α- und β-Naphthylazide sind, wie Forster und Fierz gezeigt haben, gegen alkoholisches Kali beständig.[2])

Erhitzt man das Dinitronaphthylazid etwas über seinen Schmelzpunkt und läßt man dann die Temperatur konstant, so entwickelt sich langsam und gleichmäßig Stickstoff und zwar verliert es ein Molekül. Nach Beendigung der Gas-

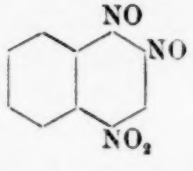
[1]) K. Weisbrod, Über die Einwirkung von Hydrazin und Stickwasserstoffsäure auf 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1925.

[2]) Chem. Zentralbl. 1908, I, 526.

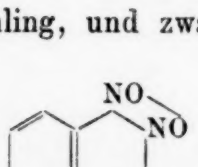
entwicklung wird die Substanz wieder fest und schmilzt erst wieder bei weiterem Erhitzen auf 136° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Es liegt nun die Vermutung nahe, daß die entstandene Verbindung vom Schmp. 136° 2,2',4,4'-Tetranitroazonaphthalin sei, weil bei der Abspaltung von Stickstoff aus 2,4-Dinitronaphthylazid zwei Bindungen am Stickstoff frei werden und sich dann einfach 2 Moleküle dieses Restkörpers hätten zusammenlagern können zu Tetranitroazonaphthalin gemäß folgender Formulierung:



Da aber die Molekulargewichtsbestimmung nur den halben Wert ergibt, kommt die Azoform nicht in Frage. Vielmehr findet bei dem Verlust von Stickstoff aus dem Dinitronaphthylazid gleichzeitig eine Wanderung eines Sauerstoffatoms der benachbarten Nitrogruppe an das Imidradikal statt. Hier sind nun zwei Möglichkeiten gegeben. Entweder kann dabei ein Dinitrosokörper entstehen, und zwar 4-Nitro-1,2-dinitrosonaphthalin



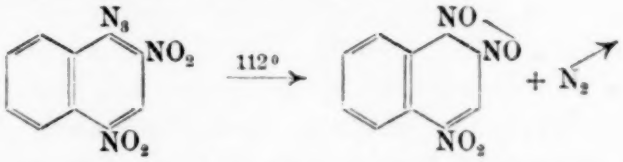
oder ein Peroxydabkömmling, und zwar 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd



Bei letzterem sind die beiden Sauerstoffatome miteinander verbunden und eine Doppelbindung in dem einen Ring des Naphthalins hat sich gelöst zu einer einfachen, wodurch ein β-Naphthochinonderivat entsteht. Manche Forscher nehmen bei analogen Körpern die Dinitrosoform und andere die Peroxydform an. Korczinsky und Namylsowsky[1]) bezeichnen die Verbindung,

[1]) Chem. Zentralbl. 1924, II, 2585.

die sie beim Erhitzen von Pikrylazid durch Verlust von 1 Mol. Stickstoff erhielten, als 1,2-Dinitroso-4,6-dinitrobenzol. Auch Zincke[1]) schreibt über o-Nitrodiazoimide, daß sie beim Erhitzen Stickstoff abspalten und in Dinitrosoverbindungen übergehen. Koreff[2]) hingegen gibt der Substanz, die er durch Oxydation von β-Naphthochinondioxim erhält, die Peroxydform. Forster und Fierz[3]) erhielten aus Nitrodiazonaphthalinimid durch Erhitzen unter Stickstoffentwicklung eine Verbindung, der sie auch die Peroxydform zuschreiben. Die Peroxydform dürfte wohl die richtigere sein. Die erhaltene Substanz gibt nämlich nicht die charakteristische Liebermannsche Reaktion auf Nitrosoverbindungen. Die Bildung des Nitronaphthochinondioximperoxyds aus Dinitronaphthylazid läßt sich folgendermaßen formulieren:



Beim Verkochen des Dinitronaphthylazids mit p-Xylol tritt die gleiche Reaktion ein. Es entweicht aus dem Azid 1 Mol. Stickstoff, den man in der Verdrängungsapparatur auffangen und messen kann. Dabei färbt sich die Flüssigkeit tief braun. Beim Abdestillieren des Xylols im Vakuum bleibt eine feste Substanz zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 136° schmilzt und sich als 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd erweist. Es tritt also auch hier wieder die Wanderung eines Sauerstoffatoms aus der der Azidgruppe benachbarten Nitrogruppe an das Imidradikal ein. Das p-Xylol selbst beteiligt sich nicht an der Reaktion. Andere Azide, hauptsächlich Sulfonazide und bisweilen Carbonazide, bilden bei der Verkochung mit p-Xylol substituierte Amine[4]), z. B.:

$$C_6H_5SO_2N_3 + C_6H_4(CH_3)_2 = C_6H_5SO_2NHC_6H_3(CH_3)_2 + N_2$$

Starre Azide können auch beim Verkochen mit Xylol so reagieren, daß 1 Mol. Stickstoff herausgeht und die Reste sich

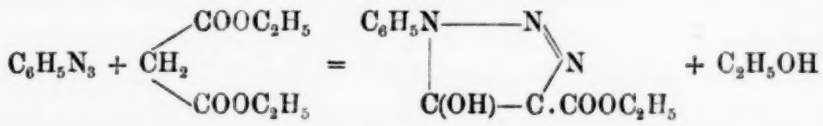
[1]) Dies. Journ. [2] **53**, 340 (1896).
[2]) Ber. **19**, 182 (1886).
[3]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1942 (1907).
[4]) Th. Curtius, Ber. **55**, 1571 (1922).

zusammenlagern zu einem Azokörper, wie dies Bertho[1]) bei der Verkochung von Phenylazid mit p-Xylol, wobei er Azobenzol erhielt, gezeigt hat. Oder der Azidrest kann aus zwei Methylgruppen von zwei verschiedenen Xylolmolekülen je 1 Atom Wasserstoff herausholen, wobei dann reine Amine und sogenannte Antikörper entstehen. So erhielt Bertho bei der Verkochung von Phenylazid in p-Xylol neben dem oben erwähnten Azobenzol auch Anilin und Ditolyläthan:

$$C_6H_5N_3 + 2\,CH_3.C_6H_4.CH_3 = C_6H_5NH_2 + CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3 + N_2$$

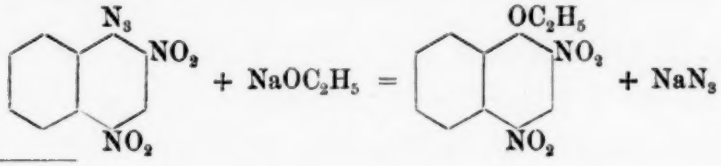
Analoge Körper, also Tetranitroazonaphthalin, Dinitronaphthylamin und Ditolyläthan, sind bei der Verkochung von Dinitronaphthylazid in p-Xylol nicht entstanden. Hier findet lediglich die Bildung von Nitronaphthochinondioximperoxyd statt.

Es wurde nun versucht, das Dinitronaphthylazid mit Malonester zur Reaktion zu bringen, eventuell unter Aufrollung des Azidstickstoffs und Bildung eines Oxytriazols. Diese Kondensation hat zuerst Dimroth[2]) mit dem Phenylazid durchgeführt; sie verläuft nach folgender Gleichung:



Eine analoge Reaktion fand bei dem Dinitronaphthylazid nicht statt. Es stand hier immer Dinitronaphthalin und ganz wenig einer zweiten Substanz vom Schmp. 172°, die aber wegen ihrer geringen Menge nicht analysiert werden konnte. Als Kondensationsmittel diente Natriumäthylat.

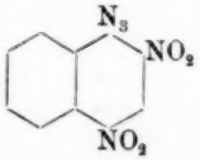
Mit Natriumäthylat allein reagiert Dinitronaphthylazid in glatter Weise unter Bildung des Äthyläthers des 2,4-Dinitronaphthols nach folgender Gleichung:



[1]) Ber. **57**, 1138 (1924).
[2]) Ber. **35**, 4041 (1902); Ann. Chem. **335**, 1 (1902).

Die Reaktion geht schon in der Kälte bei zweitägigem Stehen von Natriumäthylat und Dinitronaphthylazid in Alkohol vor sich. Von dem gebildeten unlöslichen Natriumazid filtriert man ab und läßt das alkoholische Filtrat an der Luft eindunsten, wobei sich der Äthyläther in großen, gelben Krystallen abscheidet neben etwas Dinitronaphtholnatrium. Beide sind aber mittels Chloroform sehr leicht zu trennen, worin sich der Äther spielend löst und daraus durch Eindampfen und Umkrystallisieren aus Alkohol rein gewonnen werden kann. Er schmilzt bei 94° zu einer klaren Flüssigkeit.

B. Experimenteller Teil

2,4-Dinitronaphthyl-1-azid, 

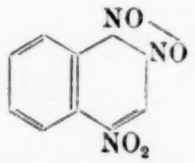
In einem Erlenmeyerkolben werden 10 g ($^4/_{100}$ Mol) Chlordinitronaphthalin mit 150 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dann gibt man 2,6 g ($^4/_{100}$ Mol) Natriumazid, das man in etwas absolutem Alkohol aufgeschlämmt hat, dazu und erwärmt auf dem Wasserbade ungefähr 2 Stunden bei aufgesetztem Rückflußkühler. Dabei tritt die Umsetzung ein. Es bildet sich ein weißer Bodensatz von Natriumchlorid. Von diesem filtriert man in der Wärme ab. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten zwei schön krystallisierte Körper ab: in gelben Nadeln das Dinitronaphthylazid und dazwischen in roten Krystallen Dinitronaphtholnatrium. Man saugt beide trocken und trennt sie mit Chloroform, in welchem sich das Azid schon in der Kälte löst. Man filtriert die Lösung von dem zurückgebliebenen Dinitronaphtholnatrium ab. Die Chloroformlösung läßt man frei an der Luft bis zur völligen Trockne eindunsten. Das ausgeschiedene Dinitronaphthylazid krystallisiert man aus Alkohol um und erhält so gelbe Nadeln vom Schmp. 105° unter Gasentwicklung. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an, sind sehr stark doppelbrechend, optisch negativ und haben gerade Auslöschung. Das Dinitronaphthylazid löst sich schon in der Kälte in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Eisessig

und in der Wärme in Alkohol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie.

I. 0,1181 g gaben 0,2018 g CO_2 und 0,0212 g H_2O.
0,1554 g „ 37,5 ccm N bei 20° und 754 mm.
II. 0,1218 g „ 0,2079 g CO_2 und 0,0253 g H_2O.
0,1226 g „ 29,3 ccm N bei 16° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_5O_4N_5$ (259):	Gefunden: I.	II.
C	46,33	46,61	46,56 %
H	1,93	2,01	2,14 „
N	27,03	27,24	27,35 „

4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd,



Man erhitzt Dinitronaphthylazid trocken in einem kleinen Erlenmeyer in einem Bad von konzentrierter Schwefelsäure. Bei 105° beginnt das Azid unter Gasentwicklung zu schmelzen. Man steigert die Temperatur auf 110—115°. Ein Erhitzen über 125° ist zu vermeiden, da sonst die Gasentwicklung zu heftig wird und auf einmal erfolgt. Nach einstündigem Erhitzen auf 112° hört die Gasentwicklung auf und die vorher klare Flüssigkeit erstarrt krystallinisch. Das Azid verliert beim Erhitzen 1 Mol. Stickstoff und geht in das 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd über. Der entweichende Stickstoff wurde in der Verdrängungsapparatur aufgefangen und gemessen:

1,024 g gaben 92 ccm N bei 16° und 754 mm.
2,170 g „ 190 ccm N „ 16° „ 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:	
N	10,81	10,34	10,05 %

Um festzustellen, ob bei dem entweichenden Gas eventuell Stickwasserstoffsäure wäre, wurde es vor dem Auffangen durch einen Tropfenzähler mit Silbernitratlösung geleitet. Diese blieb vollkommen klar. Das Nitronaphthochinondioximperoxyd wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es hat einen Schmp. von 136° und bildet gelbe, lange, anisotrope Krystalle, deren Doppelbrechung nicht sehr groß ist. Sie haben gerade Auslöschung. Sie lösen sich in Äther, Benzol, Chloroform schon in der Kälte; in Eisessig und Alkohol in der Wärme; in Ligroin nur sehr

schwer. Durch verdünnte Natronlauge werden sie selbst in der Wärme nicht verändert.

0,1500 g gaben 0,2853 g CO_2 und 0,0359 g H_2O.
0,1341 g „ 22,7 ccm N bei 23° und 736 mm.

Berechnet für $C_{10}H_5O_4N_3$ (231):		Gefunden:
C	51,95	51,89 %
H	2,17	2,67 „
N	18,18	18,37 „

Zur Aufklärung der Konstitution war eine Molekulargewichtsbestimmung notwendig. Sie wurde nach der Methode von Rast[1]) ausgeführt.

0,0251 g Substanz gaben mit 0,2609 g Campher zusammengeschmolzen eine Schmelzpunktserniedrigung von 19°. Da die Substanz in Benzol schon in der Kälte löslich ist, wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol nach Beckmann ausgeführt.

0,2275 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 22,5 g Benzol um 0,23°.

	Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. mit Campher	231	202,5
„ „ Benzol	—	229,1

Also ist die monomolekulare Form die richtige.

Verkochung von Dinitronaphthylazid mit p-Xylol

1,2226 g Azid wurden mit 50 ccm p-Xylol versetzt. Das Azid geht schon in der Kälte vollständig in Lösung. Nun wurde 6 Stunden bis zum Sieden des Xylols bei aufgesetztem Rückflußkühler erhitzt. Das entweichende Gas, Stickstoff, dessen Hauptmenge schon in der ersten Stunde kommt, wurde aufgefangen und gemessen.

1,2226 g Azid gaben 130 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,81	12,01 %

Beim Erkalten des Xylols schied sich nichts aus. Die vor dem Versuch hellgelbe Lösung hatte sich dunkel gefärbt. Nun wurde das Xylol im Vakuum abdestilliert. Es ging bei 40° und 10 mm über bis auf einen kleinen Rest, aus dem sich ein körniges Pulver ausschied. Dieses wurde zweimal aus Alkohol

[1]) Ber. 55, 1051, 3727 (1922).

umkrystallisiert. Schmp. 136° und Stickstoffbestimmung zeigten, daß es 4-Nitro-1,2-naphthochinondioximperoxyd war.

0,1543 g gaben 24,3 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_5O_4N_3$ (231):		Gefunden:
N	18,18	18,31 %

Verhalten von 2,4-Dinitronaphthylazid gegen Malonester

0,46 g ($^1/_{50}$ Mol) Natrium wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten wurden 3,2 g ($^1/_{50}$ Mol) Malonäthylester zugegeben, und dann wurde zu der erhaltenen Lösung von Natriummalonester allmählich unter Kühlung mit Eis 5,18 g ($^1/_{50}$ Mol) Dinitronaphthylazid, in 30 ccm Alkohol aufgeschlämmt, zugegeben, wobei sich die Mischung sofort tiefdunkelrot färbte. Nun wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten läßt man einen Teil des Alkohols freiwillig verdunsten. Sodann wurde mit Wasser versetzt und gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Die sich hierbei abscheidende rotbraune bis schwarze Masse wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat entstand beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine gelbe Emulsion, aus der sich bei 2tägigem Stehen ein krystallinischer Körper ausschied. Dieser ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildete dann gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 172°. Seine Menge war so gering, daß sie nicht zur Analyse ausreichte. Die vorher abfiltrierte rotbraune Masse wurde mit Eisessig aufgekocht, wobei das entstandene Dinitronaphthylamin in Lösung geht, während eine schwarze Schmiere, die nicht weiter untersucht wurde, zurückbleibt. Das aus dem Eisessig sich beim Erkalten ausgeschiedene Dinitronaphthylamin wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es erscheint in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 237°. Das Dinitronaphthylamin ist durch die Anwesenheit der beiden Nitrogruppen so stark negativ, daß es nicht mehr imstande ist, mit Mineralsäuren Salze zu bilden.

0,1051 g gaben 0,1983 g CO_2 und 0,0320 g H_2O.
0,1276 g „ 19,7 ccm N bei 15° und 766 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7O_4N_3$ (233):		Gefunden:
C	51,50	51,47 %
H	3,00	3,40 „
N	18,03	18,14 „

2,4-Dinitronaphthylazid und Natriumäthylat

2,6 g ($^1/_{100}$ Mol) Dinitronaphthylazid wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dazu wurden unter Kühlung mit einer Kältemischung 0,23 g ($^1/_{100}$ Mol) Natrium, in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, gegeben. Dabei trat eine intensive, rote Färbung ein. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wurden von den am Boden liegenden Krystallen etliche herausgenommen. Sie erwiesen sich durch den Schmelzpunkt als noch unverändertes Azid. Nach zweitägigem ruhigem Stehen waren die großen Krystalle des Azids verschwunden und am Boden befand sich ein feines, weißes Pulver, das abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen wurde. Es erwies sich durch seine leichte Löslichkeit in Wasser und Fällung mit Silbernitrat als Natriumazid. Das Filtrat von dem Natriumazid wurde an der Luft eindunsten lassen. Dabei schieden sich rote Krystalle von Dinitronaphtholnatrium und in der Hauptsache lange, gelbe Krystalle von Dinitronaphtholäthyläther aus. Das Gemisch der beiden wurde mit Chloroform versetzt. Das unlösliche rote Natriumsalz wurde abfiltriert und die Chloroformlösung an der Luft eingedunstet. Der zurückgebliebene Dinitronaphtholäther wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet lange, dünne Nadeln vom Schmp. 94°.

0,1514 g gaben 14,14 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5N_3$ (262):		Gefunden:
N	10,69	10,80 %

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Über die Oxydation von Sulfiden zu Sulfoxyden

Von

Robert Knoll

(Eingegangen am 6. April 1926)

Zur Darstellung von Sulfoxyden R.SO.R sind bisher im wesentlichen zwei Methoden in Anwendung gekommen.[1])

Die erste beruht auf der Oxydation von Sulfiden mittels Salpetersäure, während die andere als Oxydationsmittel Wasserstoffsuperoxyd vorsieht.

Saytzew[2]) fand, daß bei der Oxydation von Amylsulfid mittels rauchender Salpetersäure neben Sulfoxyd noch Sulfon, Sulfosäure und schließlich auch Nitrierungsprodukte entstanden. Dieselbe Beobachtung machte auch bereits Oefele[3]) bei der Oxydation von Äthylsulfid. Nach Märker[4]) entsteht bei der Oxydation von Benzylsulfid mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 das Benzylsulfoxyd, während bei Verwendung von rauchender Salpetersäure Zersetzung eintritt. Krafft und Lyons[5]) erhielten bei der Oxydation von Phenylsulfid mittels Salpetersäure vom spez. Gew. 1,10 und 15stündigem Kochen am Rückflußkühler in der Hauptsache das Phenylsulfoxyd neben geringen Mengen Diphenylsulfon. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Thionaphtholäther erhielten Loth und Michaelis[6]) nur schwefelfreie Reaktionsprodukte.

---

[1]) Vgl. Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, S. 677.
[2]) Ann. Chem. **139**, 355 (1866) und **144**, 148 (1867).
[3]) Ann. Chem. **132**, 86 (1864).
[4]) Ann. Chem. **136**, 89 (1865).
[5]) Ber. **29**, 441 (1896).
[6]) Ber. **27**, 2546 (1894).

Was die Oxydation von Sulfiden mittels Wasserstoffsuperoxyd anbetrifft, so fand Hinsberg[1]), daß bei etwa 12—15 stündiger Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Benzylsulfid in Aceton oder Eisessig nur Benzylsulfoxyd entstand. Desgleichen hat er bei der Oxydation mehrerer Disulfide mit Wasserstoffsuperoxyd die entsprechenden Disulfoxyde erhalten.

Schließlich erhielt Krafft[2]) bei der Oxydation von α,α-Dinaphthylsulfid in Eisessig durch $^1/_4$ stündiges Erhitzen mit Kaliumdichromat–Schwefelsäure ein harziges Reaktionsprodukt, aus dem er α,α-Dinaphthylsulfoxyd isolieren konnte.

Aus den bisher mitgeteilten Beobachtungen ersieht man, daß die Oxydation mit Salpetersäure meist nicht zu einheitlichen Reaktionsprodukten führt, bei Verwendung von Kaliumdichromat–Schwefelsäure weitgehende Verharzung eintritt, während Wasserstoffsuperoxyd in dieser Beziehung günstiger zu sein scheint.

Als ich im Laufe einer anderen Arbeit zur Identifizierung eines Sulfids als Oxydationsmittel Chromsäure–Eisessig anwandte, fand ich, daß die Oxydation nur bis zum Sulfoxyd vorschritt. Selbst bei Verwendung der doppelten Menge der zur Oxydation zum Sulfoxyd notwendigen Chromsäure erhielt ich nur das Sulfoxyd.

Dieser Befund gab mir Veranlassung, das Verhalten der Chromsäure gegen Sulfide näher zu verfolgen, in der Hoffnung, hier zu einer allgemein brauchbaren, zuverlässigen Methode der Überführung von Sulfiden in Sulfoxyde zu gelangen. Es wurden deshalb eine ganze Reihe von Sulfiden auf ihr Verhalten gegen Chromsäure geprüft und zum Vergleich auch die Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd herangezogen.

Die Oxydation führte ich folgendermaßen aus:

Das Sulfid, in 70—80 prozent. Essigsäure gelöst, wird auf 60—80° erwärmt und zu dieser Lösung die berechnete Menge Chromsäure mit einem Überschuß von 10—20%, in wenig Wasser gelöst, zugegeben und auf gleicher Temperatur $^1/_4$ Stunde gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt.

---

[1]) Ber. 41, 2838 (1908). [2]) Ber. 23, 2367 (1890).

Die Ergebnisse der Oxydationsversuche sind am Schlusse zusammengestellt; im folgenden seien nur die neu dargestellten Sulfide und Sulfoxyde kurz beschrieben.

Diphenylmethylphenylsulfid

Das Sulfid wurde erhalten durch Erwärmen molekularer Mengen Diphenylmethylbromid und Thiophenol auf 60—70°. Unter lebhafter Bromwasserstoffabspaltung war die Reaktion nach Verlauf einer Stunde beendet. Das nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsprodukt wurde in heißem Alkohol aufgenommen, woraus es sich in schwach gelblichen, verfilzten Nadeln abschied. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Verwendung von etwas Tierkohle wurde das Sulfid in rein weißen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 82° erhalten. Es ist leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol.

0,1240 g gaben 0,3756 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}S$ (276,2):		Gefunden:
C	82,89	82,61 %
H	6,02	6,22 „

Oxydation des Sulfids

a) Mit Chromsäure

0,92 g Sulfid wurden in 20 ccm 80 prozent. Essigsäure gelöst und 0,3 g Chromsäure, in wenig Wasser gelöst, bei 70° zugegeben. Nach $^1/_4$ Stunde wurde das Oxydationsgemisch abgekühlt, und durch Wasserzusatz das Oxydationsprodukt ausgefällt. Die schwach grünliche Farbe des Rohprodukts verschwand beim Umkrystallisieren aus Alkohol mit etwas Tierkohle. Rein weiße Nadeln vom Schmp. 139°. Ausbeute 0,94 g. Die Analysenwerte stimmen mit den für das Sulfoxyd berechneten Werten überein.

0,1552 g gaben 0,4441 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}SO$ (292,2):		Gefunden:
C	78,03	78,028 %
H	5,476	5,7 „

Auch bei Verwendung der doppelten Menge Chromsäure wurde nur das Sulfoxyd erhalten.

b) Mit Wasserstoffsuperoxyd

0,92 g Sulfid wurden in 20 ccm Eisessig mit 0,3 g Perhydrol versetzt und die Flüssigkeit 12 Stunden stehen gelassen. Beim Zugeben von Wasser fiel das Reaktionsprodukt in weißen Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 188° zeigten. Dieselbe Verbindung wurde auch bei der Oxydation des Sulfids mit Kaliumpermanganat erhalten. Ausbeute 0,42 g. Aus der Mutterlauge wurde durch Verdunsten des Lösungsmittels unverändertes Sulfid zurückerhalten. Die Analyse zeigte, daß das Diphenylmethylphenylsulfon entstanden war.

0,1206 g gaben 0,3267 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{16}SO_2$ (308,2):		Gefunden:
C	74,03	73,88 %
H	5,196	5,40 „

Diphenylmethyl-α-naphthylsulfid

Das Diphenylmethyl-α-naphthylsulfid wurde unter denselben Bedingungen wie das Diphenylmethylphenylsulfid durch Erwärmen molekularer Mengen Diphenylmethylbromid und α-Thionaphthol erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde in wenig Benzol unter Zugabe von etwas Tierkohle gelöst. Nach Zugabe von Petroläther (Sdp. 40—50°) zu der benzolischen Lösung wurden weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 77° erhalten. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwerer in Petroläther und kaltem Alkohol.

0,1488 g gaben 0,4599 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{18}S$ (326,21):		Gefunden:
C	84,61	84,50 %
H	5,561	5,70 „

Oydation des Sulfids

a) Mit Chromsäure

0,6 g Sulfid wurden mit 0,3 g Chromsäure nach der bereits erwähnten Vorschrift oxydiert. Das mit Wasser ausgefällte Oxydationsprodukt wurde aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Weiße, längliche Blättchen vom Schmp. 128°. Ausbeute 0,6 g. Bei der Oxydation trat hier geringe Verharzung ein. Die Analyse ergab auf Sulfoxyd stimmende Zahlen.

0,1330 g gaben 0,3704 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{18}SO$ (342,21):		Gefunden:
C	80,655	80,50 %
H	5,18	5,31 „

b) Mit Wasserstoffsuperoxyd

0,6 g Sulfid wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und nach Zersetzen mit 0,14 g Perhydrol 12 Stdn. stehen gelassen. Auf Wasserzusatz fiel das Reaktionsprodukt in Blättchen aus. Aus Alkohol Schmp. 128°. Ausbeute 0,62 g. Es erwies sich durch den Mischschmelzpunkt mit dem durch Chromsäureoxydation erhaltenen Sulfoxyd identisch.

Triphenylmethylphenylsulfid

Das Triphenylmethylphenylsulfid wurde bereits von Lecher[1]) durch 18 stündiges Schütteln von Triphenylchlormethan und Thiophenolnatrium in trockenem Äther als farblose Krystalle vom Schmp. 105—106° erhalten.

Ich habe den Thioäther durch einstündiges Erwärmen molekularer Mengen Thiophenol mit Triphenylchlormethan auf dem Wasserbade dargestellt. Das aus Alkohol umkrystallisierte Sulfid vom Schmp. 105—106° zeigte die gleichen Eigenschaften wie das von Lecher (a. a. O.) dargesellte. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Oxydation des Sulfids

a) Mit Chromsäure

0,7 g Sulfid, in 80 prozent. Essigsäure gelöst, wurde mit 0,2 g Chromsäure oxydiert. Nach Versetzen des Oxydationsgemisches mit Wasser fiel das Reaktionsprodukt krystallin aus. Aus Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, derbe Prismen vom Schmp. 163°. Ausbeute 0,7 g. Leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Die Analyse ergab auf Sulfoxyd stimmende Werte.

0,1502 g gaben 0,6221 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{20}SO$ (368,16):		Gefunden:
C	81,49	81,31 %
H	5,476	5,62 „

[1]) Ber. 48, 535 (1915).

b) Mit Wasserstoffsuperoxyd

0,7 g Sulfid wurden in Eisessig gelöst und mit 0,14 g Perhydrol versetzt. Nach 12 stündigem Stehen fiel auf Wasserzusatz das Sulfid unverändert aus.

Das Ergebnis meiner Versuche, die auch auf einige andere, bereits bekannte Sulfide ausgedehnt wurden, zeigt folgende Tabelle:

	Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig 12 Sdtn. bei 15—20°	Oxydation mittels Chromsäure + 80 proz. Essigsäure ¼ Stde. bei 60—80°
1. Diphenylmethylphenylsulfid	Sulfon Schmp. 188°	Sulfoxyd Schmp. 139°
2. Diphenylmethyl-α-naphthylsulfid . .	Sulfoxyd Schmp. 128°	Sulfoxyd Schmp. 128°
3. Triphenylmethylphenylsulfid . .	reagiert nicht	Sulfoxyd Schmp. 163°
4. Phenylsulfid . . .	Sulfon Schmp. 127°	Sulfoxyd Schmp. 71°
5. Benzylsulfid . . .	Sulfoxyd Schmp. 135°	Sulfoxyd Schmp. 135°
6. Amylsulfid . . .	Sulfoxyd Schmp. 35–37°	Sulfoxyd Schmp. 35–37°
7. α, α-Dinaphthylsufid	reagiert nicht	Sulfoxyd Schmp. 165°

Die Oxydation mittels Chromsäure führte also in allen Fällen zum Sulfoxyd, während bei der Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd die Reaktion manchmal ausbleibt oder auch bis zum Sulfon vorschreitet.

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg, Universität

Vorlesungsversuch: Herstellung von Grignards Reagens im Reagenzglas bei Gegenwart von Wasser

Von

Hans Schmalfuß

(Eingegangen am 10. April 1926)

Ein besonders instruktives Beispiel dafür, wie kritiklos bisweilen einzelne Beobachtungen verallgemeinert werden, ist zweifellos die Furcht vor Feuchtigkeit bei Grignardierungen. Hier sind wohl die Ergebnisse von R. Meyer und K. Tögel über den schädlichen Einfluß von Wasser bei der Darstellung von Benzoesäure[1]) zu Unrecht verallgemeinert worden.

Hans Schmalfuß und Max Wetzel zeigten inzwischen, daß bei einer Reihe von Grignardierungen Feuchtigkeit nicht ferngehalten zu werden braucht.[2])

Während man früher glaubte, alle Materialien auf das Sorgfältigste von Wasser und Alkohol befreien zu müssen und einer komplizierten Apparatur zu bedürfen, gestaltet sich der Vorlesungsversuch heute äußerst einfach.

Er zeigt zugleich besonders anschaulich die katalytische Wirkung von Jod.

In ein lufttrockenes Reagenzglas werden 2 cm hoch feine Magnesiumspäne und so viel Äthylbromid eingefüllt, daß die Magnesiumspäne gerade überdeckt sind. Dann wird gewöhnlicher Äther 2 cm hoch darüber geschichtet. Jetzt findet noch keine Reaktion statt. Sobald aber ein derber Jodkrystall

---

[1]) Ann. Chem. **347**, 55 (1906).

[2]) Dies. Journ. [2] **109**, 158 (1925).

auf das Magnesium geworfen wird, entwickeln sich nach wenigen Sekunden Blasen, doch nur dort, wo der Jodkrystall liegt. In dem Maße, wie sich das Jod verteilt, nimmt die Gasentwicklung zu. Nach wenigen Minuten ist die Lösung entfärbt, und der Inhalt des Reagenzglases kocht lebhaft bis zur Mündung hoch. Man kann später entweder noch etwas Äthylbromid und Äther nachgeben und das Magnesium vollständig aufzehren lassen, oder vom Magnesium vorsichtig abgießen. Das Grignardsche Reagens kann dann z. B. mit Wasser oder Alkohol, unter heftiger Gasentwicklung und Abscheidung von MgBrOH, zersetzt werden.

Bei den Untersuchungen wurde ich von Herrn stud. rer. nat. Hans Brandes unterstützt.

Über Schwefelungs- und Oxydationsprodukte von Methylanthrachinonen

Von

A. Schaarschmidt und **H. Lewyeff**

(Eingegangen am 20. März 1926)

Es wurde versucht, die Konstitution des schwefelhaltigen Küpenfarbstoffes „Cibanon-Orange R“ (D.R.P. 209232) zu ermitteln. Der aus viel Nitrobenzol umkrystallisierte Farbstoff wurde der Analyse unterworfen, die ergab, daß auf jedes Molekül 2-Methylanthrachinon ein Atom Schwefel eingetreten ist. Die verschiedenen Reduktions- und Oxydationsversuche mit dem Farbstoff ergaben keine positiven Ergebnisse. Es wurde nun versucht, durch Oxydation von 2-Methylanthrachinon mit Persulfat in schwefelsaurer Lösung zu dem Farbstoff ähnlichen Oxydationsprodukten zu gelangen. Dabei resultierten zwei in Alkalien unlösliche Körper, die tiefere Schmelzpunkte, dunklere Farbe und leichtere Löslichkeit als das 2-Methylanthrachinon hatten. Die beiden genannten Körper haben die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_2$; der eine hat den Schmp. 172°, ist gelbbraun und schwerer löslich als der andere, der bei 164° schmilzt und hellere Farbe hat. Der letztere kann leicht durch Umkrystallisieren aus wenig Eisessig in das höherschmelzende Produkt verwandelt werden. Nach dem Verhalten beider Körper kann hier ein Fall der Dimorphie angenommen werden. Die Kondensationsversuche mit verschiedenen Produkten wie Anthracen, Chlorbenzol, Toluol u. a. führten nicht zum Ziel. Die Bromierung geht leicht vor sich.

(Dissertation aus der Technischen Hochschule Berlin vom 6. Februar 1926.)